



Jahresbericht

der

Pharmacie

herausgegeben

vom

Deutschen Apothekerverein.

Bearbeitet

von

Dr. Heinr. Beckurts

Medicinalrat u. o. Professor a. der Herzogl. technischen Hochschule in Braunschweig

unter Mitwirkung

von

Dr. G. Frerichs

Assistent am pharm.-chem. Laboratorium in Braunschweig.

---

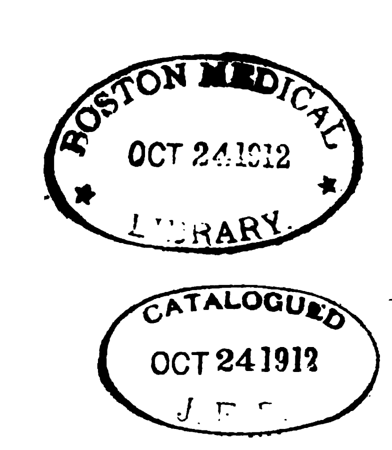
33. Jahrgang, 1898.

(Der ganzen Reihe 58. Jahrgang.)

Göttingen

Vandenhoeck & Ruprecht

1900.



Vorwort.

Bei Bearbeitung des vorliegenden Jahresberichts hat mich Herr Corpsstabsapotheker a. D. W. Weichelt in Folge anderweitiger Inanspruchnahme leider nicht mehr unterstützen können. An seine Stelle ist der Assistent am pharm.-chem. Laboratorium zu Braunschweig, Herr Dr. phil. G. Frerichs getreten.

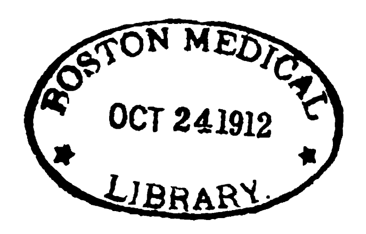
Braunschweig, im Juli 1900.

H. Beckurts.

Berichtigung.

Auf Seite 764 ist zu streichen: Vorbemerkung.

Inhaltsübersicht.



I. Pharmakognosie.

A. Allgemeines.

Ueber *Phytochemische Forschungen;* von van Rijn[1]).

Ueber das Gedeihen von Pflanzen in verschlossener Flasche berichtete F. Bente[2]).

Des Chemikers Gehülfen aus dem Reiche der Kryptogamen. Vortrag von A. Partheil auf der 27. Hauptversammlung des Deutschen Apotheker-Vereins[3]).

Ueber die Flora der heissen Quellen lagen verschiedene neuere Beobachtungen vor, welche die Balneologische Zeitung zusammenstellte. So hat Miyoshi (Japan) die Thermen von Yumoto bei Nikko studiert[4]). Unter Schwefelrasen versteht er den aus dem Wasser jener Thermen sich abscheidenden Schwefel, der damit in Berührung gebrachte Gegenstände überzieht und zum Theil auch die Gallertsubstanz einer in dem heissen Wasser vegetirenden Bakterienart inkrustirt. Im schnellfliessenden Strom des Thermalwassers fällt der Schwefel in amorphen Körnchen oder unvollkommenen Kryställchen aus. Dann sehen die Rasen mehr weiss als gelb aus. Im langsam fliessenden setzt sich der Schwefel in grösseren Krystallen ab. In den Gallertmassen sind sehr zahlreiche Bakterienzellen zu finden. In Yumoto finden sich vier farblose und fünf rothe Schwefelbakterien, darunter einige vom Verfasser neu aufgefundene Arten. — In den 41—45° C. warmen Eisenthermen hat Yumoto massenhafte Eisenbakterien gefunden, darunter besonders *Leptothrix.* Das Wasser enthielt 0,0214 kohlensaures Eisenoxydul. Im Himalaya bei Manikarne, am Flusse Parbati fand Oppert zwei heisse Schwefelquellen, deren Wasser eine über dem Siedepunkt stehende Temperatur aufwies, so dass die Reisenden ihre Mahlzeit darin gar kochten.

1) Vortrag, gehalten auf der Naturforscherversammlung 1898, Düsseldorf. Pharm. Ztg. 1898, No. 77; Apotheker-Ztg. 1898.
2) Pharm. Ztg. 1898. 3) Apoth.-Ztg. 1898, 601. 4) Centralbl. f. Bakt. u. Parasit.-K. 1898.

Einige bedeckte Räume dienen den Eingeborenen zu Dampfbädern.

Die heissen Quellen des Yellowstoneparkes in Nordamerika besprach Davis[1]). Trotz der hohen Temperatur (bis 92° C.) ist die Flora der Quellen reich zu nennen. Sie besteht vornehmlich aus Algen, welche die im Wasser befindlichen Gegenstände krustenartig überziehen oder gar auf der Oberfläche und an den Ufern Häute von gelber oder grüner Farbe bilden. In den Quellen von 40—50° sind Algen von verschiedener Farbe, rothe, braune und grüne anzutreffen. In den Quellen von 55—65° sind schöne grüne Algen vorherrschend. Je heisser das Wasser, desto bleicher wird die Farbe, sodass in Quellen von 80° nur noch Algen von blassgelber Farbe vorkommen. In noch heisserem Wasser sind nur weissliche Fäden von seidenartiger Beschaffenheit anzutreffen. Bei 85° bilden die Algen kleine Fadenbüschel von gelatineartiger Substanz, ihre Oberfläche scheint dicht bedeckt mit feinen Schwefelkrystallen. Bei starker Vergrösserung zeigt sich die Gelatine zusammengesetzt aus stäbchenförmigen Bakterien, welche in geraden Reihen nebeneinander liegen. Hunderte dieser Reihen so Seite an Seite, alle parallel zur Richtung der Fäden. Die Bakterien stellt Davis zur Gattung der *Beggiotoa,* ausserdem wies er Arten der Gattungen *Phormidium, Spiralina, Oscillatoria* und andere nach.

Ueber die sichere Feststellung der botanischen und geographischen Herkunft zahlreicher Arzneidrogen äusserte sich Ed. Schaer[2]): Es ist sicherlich eine auf den ersten Blick befremdende Erscheinung, dass wir namentlich über die botanische Abstammung relativ zahlreicher Arzneistoffe, selbst solcher, die seit Jahrhunderten unserer materia medica angehören, nur in ganz unsicherer Weise orientirt sind, so dass in der pharmaceutischen Litteratur, besonders in den Pharmakopöen und Handbüchern der wissenschaftlichen Drogenkunde für ein und dieselbe Droge verschiede Pflanzenarten eines Genus, oft auch verschiedene Gattungen aus einer Pflanzenfamilie, ja nicht ganz selten selbst Pflanzen aus verschiedenen Familien als Stammpflanzen verzeichnet sind. Wir erinnern an Rad. Rhei, Myrrha, Asa foetida, Galbanum, Traganth, Cort. Condurango, Cort. Coto, Aloë, Benzoë, Gummi arab., Bals. Copaivae und manche andere Pflanzenstoffe. Es liegt nahe, den Grund für diesen mangelhaften status quo unserer diesbezüglichen Kenntnisse zunächst in dem Umstande zu suchen, dass zahlreiche exotische Pflanzenstoffe tief im Innern des Landes in unwegsamen, theils sumpfigen, theils gebirgigen Distrikten gewonnen werden, welche von den Küstenplätzen und anderen Sitzen europäischer Kaufleute, Aerzte, Beamten u. s. w. weit entfernt liegen und dass, namentlich bei Pflanzensekreten, wohl nur ausnahmsweise die zugehörigen Pflanzentheile, etwa als Verpackungsmaterial, aus dem

1) Jubiläumsnummer der Science.
2) Ztschr. f. Unters. d. Nahrungsm. u. s. w. 1898, No. 5.

Binnenlande nach den Stapel- und Hafenplätzen gebracht werden. Doch mag unserer Meinung nach die Hauptursache dafür, dass die Erkenntniss der botanischen und geographischen Abstammung zahlreicher Pflanzenprodukte sich noch vielfach in einem Stadium bedenklicher Unsicherheit und vielfacher Widersprüche befindet, besonders darin zu suchen sein, dass die commerciellen Kreise vieler Handelsstädte dieser Frage mit geringen Ausnahmen nur wenig Interesse entgegenbringen und dass vielerlei Bemühungen, welche z. B. zur Eruirung pharmakognostischer Verhältnisse bei exportirten Pflanzenproducten führen könnten, nur dann unternommen werden, wenn sich damit geschäftliche Interessen verknüpfen lassen. Hier liegt für unser noch junges Colonialwesen ein fruchtbares Feld offen und dankbare Aufgaben verschiedenster Art harren der Bearbeitung durch Colonialbeamte, welche ihre Stellung mit vollem Ernste erfasst haben und der Förderung der Wissenschaft gelegentlich ein Opfer zu bringen bereit sind. Auf diesem Gebiete werden sich auch umgekehrt nutzbringende Rückwirkungen auf Exporthandel und Gewerbe in den Colonialgebieten geltend machen, denn die Vorbedingung einer erfolgreichen Ansiedlung und Cultur von Arznei- und anderen Nutzpflanzen in den ausserhalb ihrer Heimath liegenden Gebieten ist die sichere Kenntniss derjenigen Pflanzenspezies, welche eine wichtige Arzneidroge oder einen technisch verwendbaren Pflanzenstoff liefert.

Generalregeln für die Einsammlung exotischer Drogen gab L. Planchon[1]). Die längere Arbeit stellt einen Rathgeber für Forschungsreisende dar, der in Anbetracht der Eigenthümlichkeiten der Länder natürlich vorzugsweise nur allgemeine Anhaltspunkte geben kann, welche sich übrigens auf medicinische Drogen beschränken. Der Verfasser empfiehlt den Reisenden zunächst eine Liste der in der betreffenden Gegend vorkommenden bekannteren Drogen anzufertigen und sich ausserdem mit Fachleuten der in Frage kommenden Länder in Verbindung zu setzen. Beim Sammeln sind sorgfältig die populären Namen der betreffenden Drogen zu notiren sowie die Art der Anwendung, Cultur, Ernte, Zubereitung und die vergänglichen Eigenschaften, wie Geruch, Farbe etc. Zu sammeln sind alle von Europäern wie Eingeborenen gebrauchten Drogen, vegetabilische Nahrungsstoffe und industrielle Rohstoffe und zwar von allen soviel, dass auch eine chemische Untersuchung möglich ist. Ausser dem gebräuchlichen Theile der Pflanzen sammele man auch Blüthen, Früchte, Blätter etc. behufs etwa nöthiger Bestimmung; bei Stoffen wie Opium, Kampher, Gummi, Kautschuk, Harz etc. müssen zugleich Theile der Pflanze sowie Zwischenstufen der Gewinnung und Verarbeitung etc. gesammelt werden. Beim Einsammeln der Pflanzentheile verfahre man möglichst wie die Eingeborenen. Das Trocknen bewirke man möglichst rasch bei gröberen Objecten an der Sonne, bei feineren (Blüthen etc.) im Schatten; oft kann man es durch vorheriges

1) Bull. de la Soc. Langedocienne de Geographie 1898.

Eintauchen der frischen Droge in kochendes Wasser oder Alkohol beschleunigen. Von Blättern und Blüthen trocknet man zugleich Muster an der Luft und zwischen Fliesspapier. Früchte müssen häufig mit Draht oder Bindfaden umschlungen werden. Von konservirenden Flüssigkeiten werden abgehandelt: Alkohol, Kupfersulfatlösung, Sublimatlösung, Rum, Tafia, Branntwein, Holzessig, Essigsäure, Essig, Formaldehydlösung und Salzwasser. Signiren und Verpacken der Objecte erfordern besondere Sorgfalt und werden vom Verfasser eingehend beschrieben.

Drogen zerstörende Insekten, besonders die fast in allen älteren Vorräthen anzutreffenden Käfer Sidotrepa Panicea, wurden in Pharm. Ztg. 1898, No. 78 und 79 namentlich und bildlich aufgeführt.

Zur Kenntniss der indianischen Heilkunde in Bolivia von H. Polakowsky[1]).

Principal poisonous plants of the United States by V. K. Chesnut, Washington, Government printing office 1898. In der vorliegenden Schrift giebt Verfasser eine Aufzählung und Beschreibung derjenigen Pflanzen, welche nach den vorliegenden Erfahrungen im Gebiete der Vereinigten Staaten von Nord-Amerika thatsächlich zu Vergiftungen Veranlassung gegeben haben. 34 hübsche charakteristische Abbildungen erhöhen den praktischen Werth des Büchleins. Letzterer ist deshalb besonders hervorzuheben, weil nach dem auch transatlantisch noch in Anwendung kommenden englischen Gesetz jede Person verantwortlich ist für Schaden, welcher aus dem Besitz und der Zucht giftiger Pflanzen entsteht. Der Verfasser zählt auf: *Agaricaceae*: Amanita (giftige Species), Fly Amanita (Amanita muscaria (L) Fr.), Death Cup = Poison Amanita = Bulbous Amanita, (Amanita phalloides (L) Fr.). *Melanthaceae*: Veratrum viridi Ait. (American false Hellebore, white Hellebore, swamp Hellebore, Indian poke, Poke root, Indian uncus, puppet root, earth gall, crow poison, devils bite, duckretter, itch wud, bugbane, wolfsbane, bear corn.). Veratrum californicum Durand (lokal). *Convallariaceae*: Convallaria majalis L. (Lily of the valley, May lily, May blossom). *Orchidaceae*: Cypripedium (Lady's slippers, moccassin flower, ducks, whip-poor-will shoes) und zwar C. reginae Walt, C. hirsutum Mill., C. parviflorum Salisb. *Alsinaceae*: Agrostemma Githago L. (Corn Cockle, rose campion, bastard nigelle, old maid's pink, mullein pink, licheta, crown of the field). *Ranunculaceae*: Aconitum columbianum Nutt. (Aconite, Monkshood, friars cap, wolfsbane, iron hat, storm hat, blue weed). Delphinium (Larkspurs), über 25 Arten, hauptsächlich D. Staphysagria, D. Consolida, D. tricorne Michx. (Stagger weed), D. Geyeri Greene, D. Menziesii D. C., D. recurratum Greene, D. trollifolium Gray (Cow poison). *Prunaceae*: Prunus serotina Ehrh. (Black cherry, wild cherry, rum cherry, whisky cherry). P. laurocerasus, P. caro-

1) Apoth. Ztg. 1898, No. 96.

liniana, P. virginiana. *Caesalpiniaceae*: Gymnocladus divica (L) Koch (Kentucky coffee tree, American coffee bean, Kentucky Mahogany, nicker tree, bonduc, chicot). *Papilionaceae*: Astragalus mollissimus Torr. (Woolly loco weed, crazy weed), A. Das Original schreibt hier irrthümlich Aragallus. L. Lambertii (Pursh) Greene (Colorado loco vetch). Crotalaria sagittalis L. (Rattlebox, rattleweed, wild pea). *Euphorbiaceae*: Euphorbia Lathyris L. (Gardin spurge, myrth spurge, mole plant, gopher plant, wild caper, caper bush, wolf's milk, springwort), E. marginata Pursh, (Snow on the mountain), E. corollata, E. Ipecacuanha. *Anacardiaceae*: Rhus radicans L. (Poison ivy, poison oak, poison vine, three leafed ivy, poison creeper, mercury of markry, black mercury, markweed, pickry), R. diversiloba Torr & Gr. (poison oak, poison ivy, yeara, California poison sumac), R. Vernix L. (poison sumac, swamp sumac, dog wood, poison elder, poison ash, poison tree, poison wood, poison swamp sumac, thunderwood). *Sapindaceae*: Aesculus pavia L. (Red buckeye, horsechestnut). *Apiaceae*: Cicuta maculata L. (Water hemlock, wild hemlock, spotted hemlock, spotted parsley, snakeweed, beaver poison, musquash root, muskrat weed, cowbane, childrens bane, death of man), C. vagans Greene (water hemlock, cicuta), C. virosa, C. bulbifera, C. Bolanderi. *Conium maculatum L.*: (Hemlock, wild hemlock, spotted parsley, stinkweed, herb bennett, poison root, poison snake weed, cashes, wode-whistle). *Ericaceae*: Kalmia latifolia L. (Broad-leaf laurel, laurel, ivy, mountain laurel, small laurel, calico bush, spoonwood, spoon hunt, kalmia, wicky), K. angustifolia L. (Sheep laurel wicky). Rhododendron maximum L. (Laurel, rosebay, big leaf laurel, deer tongue, cow plant, spoon hutch.). Pieris mariana (L.) Benth. & Hook. (Stagger bush, kill lamb.). Leucothöe Catesbaci (Walt.) A. Gray. (Branch ivy, hemlock, calf kill, dog laurel). *Loganiaceae*: Gelsemium sempervirens L. (False jessamine, wodbine, evening trumpet flower). *Solanaceae*: Datura Stramonium L. (Jimsen weed, Jameston weed, common stramonium, thorn apple, apple of Peru, devils apple, mad apple, stinkwort, stinkweed, Jamestown lily, white, mans plant.) D. Tatula L. (Purple thorn apple, mad apple, stinkwot, stinkweed.) D. meteloides. Solanum nigrum L. (nightshade). S. Dulcamara L. (Bittersweet, woody nightshade, wolf grape, violet bloom, scarlet berry, nightshade vine, staff vine, fewer twing, tetonwort). S. triflorum Nutt. (Spreading nightshade, wild potato). *Carduaceae*: Helenium autumnale L. (Sneezeweed, stagerweed, swamp sunflower, ox eye, yellow star). H. tenuifolium. Vorstehend sind die amerikanischen Namen mit angegeben, weil dieselben für den Apotheker in Orten mit überseeischem Verkehr hohes Interesse haben können. Von hohem Interesse ist das Buch auch sonst. Als Beispiel für die Behandlung der einzelnen Pflanzen kann der Abschnitt über Astragalus molissimus dienen. Hier folgt den Namen der Pflanze Beschreibung und Vorkommen, darauf ein Abschnitt über den Schaden derselben am Viehbestand. „Pferde,

Rindvieh und Schafe leiden nach dem Genuss der Pflanze, hauptsächlich aber die Pferde. Die Wirkung ist nicht plötzlich, sondern schreitet langsam vorwärts und ähnelt Krankheiten, welche durch Bakterien, Würmer oder andere Parasiten hervorgebracht werden, oder solchen, welche beim Menschen durch fortgesetzten Genuss von Alkohol, Tabak, Morphin sich einstellen. Man unterscheidet dabei zwei Zeitabschnitte. Im ersten, welcher mehrere Monate dauern kann, treten Hallucinationen oder Manie ein, begleitet von Sehstörungen, während welcher das Thier alle möglichen Sonderbarkeiten begehen kann. Nachdem es Geschmack an der Pflanze gefunden hat, verweigert es jede andere Nahrung, und damit beginnt der zweite Zeitabschnitt. Dieser kennzeichnet sich durch eine langsame Abzehrung, eingesunkene Augen, glanzloses Haar, schwache Bewegungen. Das Thier stirbt wie beim Verhungern nach wenig Monaten bis zwei Jahren. Der durch die Pflanze im Viehgeschäft angerichtete Schaden ist ausserordentlich". Danach folgt die Angabe, dass nach vielen vergeblichen Versuchen zur Isolirung des giftigen Bestandtheiles erst 1895 die Low.-Säure von Ruedi aus der Pflanze dargestellt sei und ihr die giftigen Wirkungen zugeschrieben würden, und den Beschluss machen Angaben über Gegenmittel. In ähnlicher Weise sind auch die anderen Pflanzen bearbeitet. Zweifellos ist das kleine, nur 60 Seiten starke Schriftchen eine hochinteressante Erscheinung.

Ueber neu eingegangene Drogen berichtete P. Siedler[1]), indem er zunächst hervorhob, wie wenig die aus dem Pflanzenreiche stammenden Mittel den synthetischen Mitteln gegenüber arzneilich gebraucht werden. Die besprochenen Drogen sind folgende:

Kolanüsse. Trotzdem es gelungen ist, die Kolanuss in frischem Zustande nach Europa einzuführen, glaubt Verf. nicht an einen grossen Consum der Nüsse, da deren Geschmack europäischen Anforderungen nicht genüge. Er untersuchte Nüsse aus Kamerun und Togo mit Hülfe des etwas modificirten Keller'schen Verfahrens und fand darin im Durchschnitt 1,6 % Kolabasen (Coffeïn und Theobromin). Zur Untersuchung von Kola-Extract und Kola-Likör benutzt Siedler eine Lösung von Ammoniak in Chloroform. In einem Muster von „Kola-Likör" war keine Spur einer Kolabase nachzuweisen. Als Verfälschung begegneten dem Verf. im Handel von neuem die Samen von *Dimorphandra Mora* Schombyk, einer in Guyana heimischen Caesalpiniacee.

Kaffee wurde ebenfalls nach der Keller'schen Methode untersucht; die Coffeïnbestimmung wurde mit der des Oels combinirt.

Kautschuk und kautschukähnliche Producte erhielt Verf. von der portugiesisch-westafrikanischen Insel Saô Thomé, sowie aus Angola, von wo im Jahre 1893 für 6652800 Mk. Landolphia-Kautschuk exportirt wurden. Die Muster von S. Thomé ent-

---

1) Ber. Pharm. Gesellsch. VIII, 1898, No. 1. Vergl. auch Apoth.-Ztg. 1898, S. 54. 93. 94.

stammten Versuchsculturen von *Ficus*-Arten, von *Manihot Glaziovii* und *Kickxia africana;* sie waren sämmtlich unbrauchbar und lieferten von neuem den Beweis dafür, dass bei verschiedenen klimatischen und Bodenbedingungen die Producte der Stammpflanzen ebenfalls verschieden ausfallen.

Balsam von Saô Thomé. Derselbe stammt von *Santiriopsis balsamifera* Engl. und bildet eine gelbe, balsamisch, etwas nach Terpenthinöl riechende Flüssigkeit, die auf S. Thomé von Eingeborenen wie Europäern zum Heilen von Wunden angewendet wird.

Chinarinden. Die meisten derselben stammten von S. Thomé, woselbst nach einigen Misserfolgen die Cultur der Rinden gute Fortschritte macht. Von 1880 bis 1887 wurden ca. 1600000 Cinchona-Bäume gepflanzt. Vier der bedeutendsten Plantagenbesitzer haben zur Ausbeutung ihrer Producte in Lissabon eine Chininfabrik errichtet. Die übersandten Muster stammten von *Cinchona officinalis, C. calisaya* und *C. succirubra.*

Andropogon-Oel (Lemongrass-Oil) aus S. Thomé wird daselbst aus Culturen von *Andropogon citratus DC.,* einer auf S. Thomé angebauten Varietät von *A. Schoenanthus L.* gewonnen und bildet eine vorzügliche Waare. Das Oel kann möglicher Weise auch in Kamerun gewonnen werden.

Gummi arabicum aus Deutsch-Südwestafrika.

Australischer Sandarak, von *Callitris verrucosa* R. Zer. (Murray-Kiefer), eine gute, helle Waare. Bis 1887 war aus Australien Sandarak nicht exportirt worden.

Tacamahac aus Ost-Afrika, mit Rinde durchsetzte, weisse bis graue und schwefelgelbe Stücke, welche beim Kauen nicht weich werden. Nach Litteraturangaben ist afrikanisches Tacamahac braun und stammt von *Calophyllum Tacamahaca* Willd; dieser Beschreibung entspricht die Droge nicht, dagegen vollständig der des mexikanischen Tacamahacs von *Icica heptaphylla.* Die Begriffe Tacamahac und Amine scheinen häufig verwechselt zu werden.

Njimo, eine aus Kamerun stammende, aus Stamm und Wurzelstücken bestehende Droge. Dem Holze soll pepsinartige Wirkung zukommen. Verf. fand es abweichend von Litteraturangaben gelb und stark bitter.

Falsche Sarsaparille aus Kolumbien, lange, meist rindenlose Rhizome von aromatischem Geruch, beim Kauen stechend und kratzend.

Axi (Axin oder Aje) ein aus Mexiko stammendes röthliches Fett, welches nach Angaben von Hartwich von einer Schildlaus auf mexikanischen *Spondias-* und *Xanthoxylum-Arten* erzeugt wird.

Guajakharz aus Haiti, eine sehr gut bewerthete Sorte in lacrimis.

Harmil, die Samen von *Peganum Harmala L.,* einen rothen Farbstoff enthaltend, technisch wie als Gewürz verwendet.

Almadina, der eingetrocknete Milchsaft einer afrikanischen *Euphorbia-Art.* Verwendung noch unbekannt.

Chinesischer Saflor, wahrscheinlich aus den Strahlenblüthen von *Calendula* (nicht *Carthamus*) bestehend, wurde zu 5000 kg über Hamburg nach Amerika verkauft, wo er als Arzneimittel verbraucht wird.

Sesam von Kamerun, eine gute Waare.

Wilder Cardamom von Borneo, von *Amomum xanthioïdes* Wal.

Früchte einer Rhus-Art, aus welchen *Japanwachs* gepresst wird, sowie das erste Pressproduct der Früchte, ein schwammiges, leicht zerreibliches Fett.

Cocablätter einer deutschen Pflanzung in Peru, eine sehr schöne Waare. Für die Früchte von *Erythroxylon Coca* wurde eine Verwendung gesucht aber nicht gefunden.

Mangrovenrinde aus Java, einem Baume namens „Tandjangboom“ entstammend: nach Untersuchungen von Günther enthält die Rinde 6 % durch Hautblösse fällbares Reintannin, was 9 % Eichenrindengerbstoff entspricht.

Neue Drogen, welche für das Museum der Pharm. Soc. of Gr. Brit. eingegangen waren, beschrieb Holmes[1]. Unter anderen sind dies folgende:

Sapindus Mukorossi, indische Seifennüsse, geben eine farblosere Tinctur, als Quillayarinde.

Asa foetida vom Persischen Golf mit 1—4½ % Asche und ein anderes Muster aus Bombay mit 60 % Asche.

Omphelia megacarpa. Die Nüsse liefern ein dem Ricinusöl ähnliches, absolut geschmackloses Oel.

Ratanha-Sorten. Die Peruanische Sorte giebt eine Tinctur, die mit 7 Th. Wasser eine trübe Mischung liefert, während die Pará-Sorte unter denselben Bedingungen eine klare Lösung giebt.

Ipecacuanha. Carthagena-Ipecacuanha enthielt viel Cephaëlin und wenig Emetin, Rio Ipecacuanha umgekehrt.

Harz-Oel wird häufig zur Verfälschung von Leinöl wie von Bernsteinöl verwendet.

Ungewöhnliche Drogen sind jüngst auf den Londoner Markt gekommen[2], so unter dem Namen „Cardamom von Natal“ die Früchte von *Amomum Daniellii*. Dieselben sind oblong-cylindrisch, dunkelbraun mit einem helleren Hilum, glatt, von etwas kampherartigem Geschmack. Das Fruchtmus wird von den Eingeborenen Guineas genossen und der Saft des Stammes gilt als Heilmittel bei Cholera und Augenleiden. Die Samen finden keine medicinische Verwendung. Die Wurzeln sind adstringirend. Zwei Ballen von Blättern mit der Bezeichnung Arabistan erwiesen sich als eine kleinblätterige Varietät der Henna (*Lawsonia alba*). Ein Ballen mit der Bezeichnung Yass-Blätter bestand aus den Blättern und Zweigen nebst Früchten der gewöhnlichen Myrthe (*Myrtus communis*) zusammen mit den zerbrochenen Blättern, Zweigen und Früchten einer Pistacie, wahrscheinlich *Pistacia Khinjik*. Früchte

1) The Chem. and Drugg. Vol. LII, 1898, No. 934.
2) Chem. and Drugg. 1898, No. 932.

des Namens *„Wangchi“* aus Shanghai stammten von *Gardenia florida,* einem chinesischen und japanischen Strauche. Sie sind 1½—2 Zoll lang, ½ Zoll dick, orangebraun. Der Kelch ist um die Frucht in Form hervorstehender Rippen verlängert. Die zahlreichen Samen liegen in einem orangefarbenen Mus. In China werden die Früchte als orangerother Farbstoff verwendet. In Japan sind sie unter dem Namen „Kuchi-nashi“ im medicinischen Gebrauch als Stimulans, Emeticum und Diureticum.

Bericht über den staatlichen botanischen Garten zu Buitenzorg aus dem Jahre 1896 [1]). Von pharmaceutischem Interesse ist, dass die Pflanzen von Cephaëlis Ipecacuanha (Psychotria Ipecacuanha) in der Entwickelung zurückblieben, ebenso wenig entsprach die Cultur von Caryophyllus aromaticus den gehegten Wünschen. Dagegen wurde von verschiedenen Andropogon-Sorten eine an ätherischen Oelen reiche Ernte gewonnen. Auch mit dem Anbau von Erythroxylon bolivianum Borck, welches die Coca-Blätter liefert, und von Ortosiphon stamineum wurde fortgefahren, wie mit der Cultur von Strophantus dichotomus und Sizygium jambolanum. Für technische und Handelszwecke wurde eine grosse Zahl (etwa 600) Pflanzen untersucht, und zwar auf vorhandenes ätherisches Oel, auf Cyanwasserstoffsäure und Methylsalicylat. Die meisten Destillate geben mit Jod und Kalium Jodoform, einige sehr stark und augenblicklich, was auf die Anwesenheit von Aceton weist. Cyanwasserstoffsäure wurde in folgenden Pflanzen angetroffen: Phaseolus lumatus B., Passiflora quadrangulata L., Colocazia gigantea Hook-fils, Kuizimia zeylanica Arn., Pterocymbii species, Cupariae species. In keiner dieser Pflanzen konnte Benzaldehyd nachgewiesen werden; in den Blättern von Phaseolus lumatus fand sich gleichzeitig Aceton, welches als solches aus dem Destillate von 3 kg Blättern abgeschieden werden konnte. In den Destillaten der Blätter einer ganzen Reihe von Pflanzen brachte Eisenchlorid eine violette Färbung hervor, welche die Anwesenheit von Methylsalicylat anzeigte; dasselbe schied sich zuweilen in ölartigen Tropfen ab. Das meiste wurde gefunden in den frischen Blättern von Abrus precatorius E. (28 mg pro Kilo), das wenigste in den Blättern von Bridelia lanceolata Krz. einer Euphorbiacee (1,36 mg pro Kilo). Aus den Blättern einer von Celebes stammenden Pflanze, vorläufig Paracacearea Celebica genannt, wurde ein schwefelhaltiges ätherisches Oel erhalten, welches mit starkem Ammoniak eine schön krystallisirende Verbindung gab, und wahrscheinlich zu den ätherischen Senfölen gehört. Im pharmakologischen Laboratorium wurde aus Lunazia costulata Miq. ein Körper mit Alkaloïdreaction abgeschieden. Plugge fand in Rabelaisia philippinensis Planch. ein starkes Herzgift, welches keine Alkaloïdeigenschaften zeigte, da nach Koorders und Valeton beide Pflanzen mit einander identisch sind, muss die Untersuchung die Sache klarstellen. Auf eine einfache Weise

1) Nederl. Tijdschr. voor Pharm., Chemie en Toxikol., Januar 1898.

werden die auf Java gezogenen *Theesorten auf Coffeïn untersucht*, 10 g feines Pulver werden mit Alkohol und Essigsäure perkolirt, bis das Perkolat farblos abläuft. Das geschieht in einer Stunde. Der Alkohol wird möglichst abdestillirt, der Rückstand in einen Messkolben von 100 cc gebracht, mit 5—6 cc basischer Bleiacetatlösung versetzt und mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt, dann filtrirt. 50 g des lichtgelben Filtrats werden viermal mit Chloroform ausgeschüttelt, das Chloroform wird durch ein trockenes Filter in einem vorher gewegenen Kölbchen aufgefangen und abdestillirt, der Rückstand bei 105° kurze Zeit getrocknet und gewogen. Die Menge Coffeïn betrug 1,68—3,30 %. Auch in den Blumenblättern der Theezweige findet sich Coffeïn (0,8 %), ebenso in den grünen Kelchblättern (1,5 %) und in den Fruchtschalen (0,6 %), nicht dagegen in reifen Samen.

Die Medizinalpflanzen Ungarns und zwar sowohl die wildwachsenden als auch die cultivirten werden von A. W. Scherfel[1]) aufgezählt. Von den nahezu 800 Arten sind nach Ph. Hung 98 officinell, die ed. prima wies 21 Species mehr auf. Ph. Austr. ed. IV. vom Jahre 1854, die letzte der österreichischen Pharmakopöen, die noch in Ungarn gültig ist, zählt aber 160 Pflanzenarten aus dem behandelten Gebiet auf. Im Volke hält der Glaube an die Heilkraft der verschiedenen Pflanzen fest; die Kenntniss derselben wird für Arzt und Apotheker immer von Wichtigkeit bleiben. In den Handel kommen aus Ungarn Herba Althaea, Hb. Belladonnae, Hb. Centaur. min., Hb. Hyoscyami, Hb. Stramonii, Flor. Chamomillae, Fl. Sambuci, Fl. Tiliae (Steinlinde und Silberlinde), Fl. Papaveris, Fl. Verbasci, Radix Alcannae, Rad. Saponar, alb., Lichen. Island., Lycopod. hungaricum (Pollen von Pinus-Arten), Baccae Juniperi, Rhizoma Veratri albi, Rad. Gentianae, Rad. Angelicae, Fol. Trifolii fibrini, Fruct. Rubi idaei, Rhiz. Filicis maris, Lycopodium verum, Radix Valerianae, Herba Absinthii, Radix Taraxaci, Flores Sambuci, Sem. Carvi, Tub. Aconiti. In Gärten werden gebaut *Mentha piperita, Mentha crispa, Salvia officinalis, Melissa officinalis, Origanum Majorana, Hyssopus officinalis.*

Ueber Culturerfolge des Versuchsgartens von Victoria in Kamerun hat Preuss, der Director des Gartens, verschiedene Berichte an die „Botanische Centralstelle“ zu Berlin eingesandt, die von Volkens[2]) geordnet worden sind. Die in Frage kommenden Pflanzen waren vom Berliner botanischen Garten in Berlin nach Kamerun gesandt worden, und zwar in sogenannten Ward'schen Kästen. Am aussichtsreichsten von allem was übergeführt worden ist, hat sich der Zimt (*Cinnamomum zeylanicum Breyn*) erwiesen. Geruch, Geschmack und Farbe des geernteten Productes waren tadellos. Von Gewürzpflanzen bewährten sich ferner der Muskatnussbaum, Betelpfeffer und *Piper angustifolium,* dessen Blätter die

1) Durch Beihefte zum bot. Centralbl. VII, 1897, Heft 4.
2) Notizbl. Kgl. bot. Gart. Berlin II, 1898, No. 14.

officinellen *Folia Matico* liefern. Nicht erfolgreich war die Cultur von Pfeffer, Kubeben und *Piper officinarum*. Thee gedieh nicht gut in Victoria, dagegen sehr gut in dem höheren Buea. Von Medicinalpflanzen lieferte *Croton Tiglium L.* Samen, die von der Firma gut beurtheilt wurden und laut Untersuchung des Reichsgesundheitsamts 57,40 % durch Aether ausziehbares Gesammtfett enthielten. Durch Behandlung der Kerne mit heissem Alkohol wurde ein bräunlichgelbes, dickflüssiges, fast klares Oel erhalten, welches den von Ph. G. III. gestellten Anforderungen für Crotonöl entsprach. — *Strophanthus scandens* Griff., *S. hispidus* DC., *S. Kombé* Oliv., *S. gratus* und zwei noch unbestimmte Arten gedeihen gut, ebenso *Strychnos nux vomica* L., *Marsdenia Condurango* Rchb. f. *Curcuma longa* L., *C. aromatica* Salisb. und *C. leucorrhiza* Roxb. *Alpinia Galanga* Willd. wuchert in Kamerun sehr üppig. *Kaempheria Galanga* blüht reichlich. Von *Toluifera Pereirae* (Kl.) Baill. ist im vergangenen Jahre ein Quantum Rinde behufs chemischer Untersuchung an das Reichsgesundheitsamt gesandt worden. Hoffentlich stellt sich dort heraus, dass die Art wirklich die echte, den Perubalsam liefernde ist. — *Cinnamomum Camphora* (L.) Nees et Eberm. Die Kampherbäume haben im Laufe des letzten Jahres sehr zufriedenstellende Fortschritte gemacht und eine Höhe von 2,50 m erreicht. Es wird beabsichtigt, einen kleinen, geschlossenen Bestand von Kampherbäumen anzulegen. — Die einzige versuchsweise angebaute Medicinalpflanze, welche einen Misserfolg aufzuweisen hatte, war die Ipecacuanha. Tropische Obstarten fanden fast alle in Kamerun eine Heimath, so *Avorrhoa Carambola* L., *Jambosa vulgaris* DC., verschiedene *Anona*-Arten, der Mangobaum in verschiedenen Varietäten, *Nephelium Longana* Cambess, *Flacourtia inermis* Roxb., *Garcinia cochinchinensis* Chois und G., *Xanthochymus* Hook, mehrere *Psidium*-Arten und *Spondias lutea* L. Von Nutzhölzern gedeihen ausgezeichnet das Teakholz, Mahagoni, *Schleicheria trijuga* Willd., *Michelia Champaca* L., *Calophyllum Inophyllum* L. und *Stadmannia australis* Don. An Palmen kommen *Areca Catechu* L. und *Corypha Gebanga* gut fort. Ausser den Schattenbäumen, auf die an dieser Stelle nicht näher eingegangen werden soll, werden von Nutzpflanzen noch folgende besprochen: *Hevea brasiliensis*, der Para-Kautschukbaum ist in 12 m hohen Exemplaren vorhanden. Von weiteren Kautschukpflanzen sind zu erwähnen *Landolphia Watsoni* Dyer und *Ficus religiosa* L. — Oelpflanzen, welche in Kamerun gut fortkommen, sind: *Aleurites moluccana* (L.) Willd., mehrere *Illipe-Arten* und *Torminalia Catappa* L. — An Farbpflanzen wurden mit Erfolg *Mallotus philippinensis* ausgepflanzt; von Faserpflanzen endlich scheinen sich *Calotropis gigantea* Dryand. und gewisse Bambussorten zu bewähren. Preuss ist mit den erzielten Erfolgen zufrieden und hofft, dass die Pflanzen recht bald in der Kolonie bei Europäern wie Eingeborenen in grösserem Maassstabe zur Kultur gelangen.

Interessante Nutzpflanzen von S. Thomé und Gabun, welche

für uns um so bemerkenswerther sind, als sie auch im botanischen Garten zu Victoria (Kamerun) angebaut werden können, beschrieb Preuss[1]). Es seien hier erwähnt: *Musa chinensis,* die wichtige und widerstandsfähige Cavendish-Banane, *Musa textilis,* der Manilahanf, *Erythroxylon Coca* und *Paullinia sorbilis* (Coca und Guarana) ferner die echte Sarsaparille, der neuseeländische Flachs *(Phormium tenax).* Interessant ist, dass auf S. Thomé in fast 700 m Höhe noch Cacao, Muskatnüsse, Zimt, Vanille, Ananas und alle Bananen gedeihen, während gleichzeitig der Apfelbaum und die Erdbeere Früchte hervorbringen. Von *Landolphia florida* hatte Preuss 1893 einige etwa 30 cm hohe Pflänzchen nach S. Thomé gebracht; jetzt sah er sie bis 25 m hoch an Bäumen sich emporschlingen. Da sie von allen dem Verf. bekannten Kautschuklianen den besten Kautschuk liefert, glaubt Preuss, für die in höheren Lagen des Kamerungebirges anzulegenden Pflanzungen nur empfehlen zu können, diese Art an Schattenbäumen und in stehenbleibenden Waldparzellen, Schluchten etc. zu züchten. — *Manihot Glaziovii,* der Ceara-Kautschukbaum, gedieh in S. Thomé nicht, dagegen gut im botanischen Garten zu Gabun. Hier scheint auch die berühmteste Kautschukpflanze, die *Hevea brasiliensis,* zu gedeihen, ebenso in Victoria (Kamerun), wo die Bäume in diesem Jahre zum ersten Male reichlich geblüht haben. Der Baum hat vielleicht für Kamerun eine grosse Zukunft, Von *Strophanthus* sind in Gabun sechs Arten in Cultur, darunter zwei wilde, noch unbestimmte *Khaya senegalensis* gedeiht in Gabun sehr gut. *Urogagoga Ipecacuanha* versagt dort ebenso wie in Victoria. Cacao entwickelt sich in Gabun nicht besonders, der Gewürznelkenbaum dagegen recht gut. — Auch die vorstehenden Notizen zeigen von Neuem die Productivität Westafrikas an Heil- und Nutzpflanzen bei rationeller Cultur.

Medicinische Pflanzen Westafrikas besprach F. Moller[2]). Malvaceae. *Abutilon Indicum* Don., ein Emolliens. — *Hibiscus Abelmoschus* L., Samen wohlriechend. — *Thespesia populnea* Corr., Samenöl gegen Hautleiden. — *Gossypium arboreum* L., Rinde ein Emmenagogum. Tiliaceae. *Corchorus fascicularis* L., ein Tonikum. Rutaceae. *Xanthoxylon Senegalense* DC., Rinde ein Aromaticum. Simarubeae. *Brucea antidysenterica* Mill., Wurzeln gegen Ruhr. — *Balanitis Aegyptiaca,* Früchte abführend, Samen wurmwidrig wirkend. Burseraceae. *Balsamodendron africanum* Arn., Bdellium. Meliaceae. *Carapa guyanensis* Aubl., Rinde ein Tonicum. — *Khaya senegalensis* Juss., Rinde ein Tonicum und Febrifugum. Chailletiaceae. *Chailletia toxicaria* Don., Samen giftig. Celastrineae. *Celastrus senegalensis* Lam., Wurzelrinde gegen Ruhr. — *Schmidelia africana* DC., Früchte gegen Bandwurm. Cinnaraceae. *Rourea santaloides* W. A. A., Wurzel ein Tonicum. Umbelliferae. *Hydrocotyle asiatica* L., gegen Darm-

1) Tropenpflanzer II, 1898, No. 5, aus Kolonialbl. vom 1. IV.
2) Ber. Deutsch. Pharm. Ges. VIII, 1898, No. 8.

leiden und Aussatz. Leguminosae. *Crotolaria verrucosa* L., Anthelminticum und Laxans. — *C. retusa* L., gegen Kolik und Blähungen. — *Indigofera enneaphylla* L., Saft antiskorbutisch und diuretisch. — *Thephrosia purpurea* Pers., Diureticum, Laxans und Expectorans. — *Desmodium gangeticum* DC., fieberwidrig und gegen Schnupfen. — *D. triflorum* DC., gegen Ruhr. — *Clitoria Ternata* L., Laxans. — *Erythrina senegalensis* DC., antisyphilitisch. — *Physostigma venenosum* Balf., gegen Kopfschmerz und Strychninvergiftungen. — *Vigna sinensis* Endl., gegen Augenleiden. Ficoideae. *Trianthema monogyna* L., ein Abführmittel. — *Mollugo Cerviana* Ser., Sudorificum und Hautmittel. — *Mollugo Spergula* L., magenstärkend. — *Gisekia pharnacioides* L., ein Vermifugum. — *Dalbergia melanoxylon*, gegen Zahnweh. — *Pterocarpus orinaceus* Poir., enthält Wundharz. — *Souchocarpus sericeus* B. H. A. K., gegen Darmleiden. Caesalpiniaceae. *Cassia Absus* L., gegen Augenleiden. — *C. alata* L., Abführmittel. — *Bauhinia tomentosa* L., gegen Ruhr, Leberleiden und Würmer, auch Wundmittel. — *B. reticulata* DC., Adstringens, Febrifugum und Wundmittel. — *Copaifera Guibourtiana* Benth., Wundmittel. Mimoseae. *Acacia Adansonii* Guill et Perr., gegen Ruhr, Skorbut und Augenleiden. — *A. arabica* Willd., Adstringens. — *A. Senegal* Willd., gegen Ruhr. Crassulaceae. *Bryophyllum calycinum* Salisb., Oel ein Sedativum. — *Cotyledon orbiculata* L, gegen Epilepsie. Rhizophoraceae. *Rhizophora mucronata* Lam., ein Adstringens. Combretaceae. *Quisqualis Indica* L., ein Wurmmittel. Lythrareae. *Ammonia baccifera* L., Blätter blasenziehend. Rubiaceae. *Sarcocephalus esculentus* Afzel. — *Gardenia Thunbergii.* — *Canthium Afzelianum* Hiern. gegen Geschwülste. — *Ixora radiata* Hiern. Vermifugum. Dipsaceae. *Scabiosa succisa*, gegen Durchfall. Compositae. *Vernonia cinerea* Less., Sudorificum. — *Grangea maderaspatana* Poir., Magenmittel. — *Blumea lacera* DC., gegen Verdauungsschwäche. — *Pluchea lanceolata* O. A. H., Laxans. — *Sphacranthus Indicus* L., Wurmmittel und Diureticum. — *Helichrysum auriculatum* Less., Magenmittel. — *Aspilia latifolia* O. A. H., Wundmittel. — *Emilia sonchifolia* DC., gegen Augen- und Darmleiden. — *Senecio Tedlici* O. A. H., Wundmittel. — *Dicoma tomentosa* Cass., gegen Fieber. Myrsineae. *Maesa lanceolata* Forsk., Anthelminthicum. Apocynaceae. *Strophanthus hispidus* DC., Herzmittel. Convolvulaceae. *Ipomoea digitata* L., Tonicum. — *I. hederacea* Jacq. Laxans. Scrophularineae. *Herpestris Monniera* H. B. A. K., Diureticum. — *Vandellia diffusa* L., Emeticum. Bignoniaceae. *Spathodea campanulata* Beauv., gegen Geschwüre. — *Kigelia pinnata* D. C., gegen Ruhr. Pedalineae. *Sesamum Indicum* DC., Emolliens. Acanthaceae. *Poristrophe bicalcyculata* Nees., Tonicum und Hautmittel, auch bei Gelbsucht und Amenorrhöe. Verbenaceae. *Lippia nodiflora* Rich., gegen Sperrmatorrhöe und Verdauungsleiden. — *L. adoensis,* Febrifugum und Sudorificum. — *Stachytarpheta Indica* Vahl, gegen Ruhr. — *Avicermia africana* Beauv., Hautmittel. Ranunculaceae. *Clematis grandiflora* DC.,

blasenziehend. Anonaceae. *Anona muricata* L., Fruchtbaum. — *Uvaria Chimae* Beauv., Abführmittel. Menispermaceae. *Tinospora Bakis* Miers, Diureticum und Febrifugum. — *Cocculus Leaeba* DC., Fiebermittel. — *Cissampelos Pareira* L., Tonicum. Cruciferae. *Brassica juncea* Hook, s. Oelpflanze. Capparideae. *Crataeva religiosa* Forst., Tonicum und Antirheumaticum. Violarieae. *Sauvagesia erecta* L., gegen Augenweh und Darmleiden. Bixineae. *Cochlospermum tinctorium* Rich., gegen Amenorrhöe. Onagrarsaceae. *Jussiaca villosa*, Vermifugum und Laxans. Cucurbitaceae. *Luffa acutangula* Roxb., Laxans. — *Momordica Balsamita* L., mit Oelfrüchten. — *Cucumis Prophetarum* L., Magenmittel. — *Bryonia laciniosa* L., bitteres Tonicum. — *Zehneria scorbiculata* Hochst., Sedativum und Anthelminthicum. — *Sicyos angulatus* L., bitteres Diureticum.

Die Mittheilungen über medicinische Pflanzen Westafrikas, welche A. F. Moller[1]) fortlaufend in den Berichten der Deutschen Pharmaceutischen Gesellschaft veröffentlicht und die im Hinblick auf die deutschen Unternehmungen in Westafrika von besonderem Interesse sind, wurden in der neuesten Arbeit zum Abschluss gebracht. Von Scitamineen wurden hier besprochen: *Ammomum Melegueta*. Von der Goldküste werden jährlich 2000 Centner der Samen exportirt. *A. citratum*. — *A. Catifolium*. — *A. escapum*. — *A. Danielli*. — *A. palustre*. — *Costus afer*. — *Thaumatococcus Danielle*. — Liliaceae: *Gloriosa superba* (Wurmmittel). — Flagellariaceae: *Flagellaria indica*. — Aroideae: *Pistia stratiotes*. — Cyperaceae: *Cyperus rotundus*. — Gramineae: *Pennisetum typhoidium*. — *Andropogon Schoenanthus*. — Plantagineae: *Plantago major*. — *P. Psyllium*. — Amarantaceae: *Celosia argentea*. — *Amaranthus spinosus*. — *Cyathula prostrata*. — Chenopodiaceae: *Chenopodium album*. — *Ch. ambrosioides*. — Cytinaceae: *Hydnora africana*. — Euphorbiaceae: *Euphorbia hypericifolia*. — *Phyllanthus Niruri*. — *Jatropha Curcas*. — *Manihot utilissima*. — *Acalypha indica*. — *Jatropha anultifida*. — *Ricinus communis*. — *Croton Mubango*. — Piperaceae: *Piper Clusii*. — Cannabineae: *Cannabis sativa*. — Moreae: *Dorstenia Psilurus*. — Artocarpeae: *Ficus psilopoga*. Die Aufzählung der Namen muss an dieser Stelle genügen, doch sei erwähnt, dass die medicinische Verwendung der genannten Pflanzen zum Theil eine sehr vielseitige ist und zwar sowohl bei Einheimischen wie bei den in Westafrika lebenden Europäern, sodass uns aus unseren Kolonien so manche werthvolle Pflanzenstoffe zu Theil werden können.

Ueber Culturversuche in Deutsch-Ostafrika, welche daselbst vom Juni 1896 bis Juni 1897 angestellt wurden, lieferte A. Engler einen zusammenfassenden Bericht. Derselbe zerfällt in A: Pflanzungen des Gouvernements und B: Pflanzungen der Bezirksämter, Militärstationen und einzelner Privater: A. 1. Agavepflanzungen auf Kurazini. Die 110000 Pflanzen von *Fourcroya*

1) Ber. d. D. pharm. Ges. VIII, 1898, Heft 6.

gigantea zeigen sehr gutes Wachsthum. Es wird die Cultur beschrieben. — 2. Tabaksbau in Mohorro. Es wurden 350000 Pflanzen ausgesetzt: 200000 davon gingen ein. Die Präparation wird von Chinesen besorgt. Am besten bewährte sich Sumatra-Samen. — 3. Culturstation Kwai in West-Usambara in Höhe von 1602 m. Es gedeihen alle europäischen Gemüse, Obst, Getreide, Rüben, ausserdem Kaffee und Tabak, Wein, *Eucalyptus*- und *Acacia*-Arten sowie Coniferen. Die Gegend eignet sich zur Besiedelung durch europäische Landwirthe. — 4. Versuchsgarten in Dar es Salam. Der Schwerpunkt wird hier auf Alleebäume und Zierpflanzen gelegt. Auch mit Kaffee, Vanille, Pfeffer, Koka, Cacao, Thee, Kautschukpflanzen, Fruchtbäumen und Faserpflanzen wurden Versuche angestellt, die aber nicht sonderlich gediehen. B. Auf Bezirksämtern, Militärstationen und privaten Pflanzungen, wird meist von Gemüse berichtet. In den kühleren und regenreicheren Lagen über 1000 m gedeihen alle deutschen Gemüse sehr gut, an der Küste und im flachen Innern weniger gut bis schlecht. Ueberall schlecht wachsen hier Sellerie, Schnittlauch, Spinat und Kohlrabi. Ein überall gut gedeihendes Beerencompott ist *Physalis peruviana*. Apfelsinen, Citronen, Orangen, Granatäpfel, Mangobänme, Ananas, Papayen, Anonen werden überall gebaut, *Perica granatissima, Passiflora edulis,* manche *Anona*-Arten, *Aegle Marmelos,* einige *Psidium*-Arten, *Eugenia edulis, Jambosa, Spondias dulcis, Eriobotrya japonica, Durio zibethanus* nur an der Küste. — Um die Bedingungen für eine etwaige Seidencultur zu schaffen, ist der Maulbeerbaum von Dar-es-Salam aus überall hin verbreitet worden und scheint gut zu gedeihen. Palmen, besonders die Kokosnuss, sind mit Erfolg von der Küste weiter nach dem Innern verpflanzt worden, darunter auch polynesische Steinnüsse. Endlich werden auch unausgesetzt Versuche gemacht, einheimische und ausländische nützliche Schattenbäume anzupflanzen und zu acclimatisiren.

Zwei neue Nutzhölzer aus Deutsch-Ostafrika wurden ebenfalls von A. Engler [1]) beschrieben. Das erste ist ein Bauholz, *Chlorophora excelsa* Welw., das bisher nur an der Westküste vorzukommen schien, jetzt aber auch in Deutsch-Ostafrika, besonders in Uluguru, Niamniam und Uganda aufgefunden wurde, ein bis 40 m hoher Baum, dessen Krone oft erst in 20 m Höhe beginnt. Er liefert ein zuerst weisses oder schwach gelbliches, später bräunliches, von gekrümmten Linien durchzogenes, festes und dauerhaftes Holz, welches den Angriffen der weissen Ameisen widersteht. Die zweite Pflanze ist *Cardiogyne africana* Bur., eine Moracee, eine strauchige oder kletternde Pflanze, die in ihrem Kern ein rothes Farbholz liefert. In Alaun gebeizte Leinwand giebt mit dem Kernholz eine schöne hellgelbe Farbe, welche der Seife widersteht. Beide Pflanzen werden von Engler eingehend beschrieben.

1) Notizbl. d. Botan. Garten. 1898, No. 2.

Ostafrikanische Rinden und Hölzer wurden von Gürke und Volkens[1]), welche am botan. Museum die Muster unter den Eingeborenenbezeichnungen erhielten, identificiert. Es sind folgende: „mkaka" = *Rhizophora mucronata* L., die häufigste Mangrove, „msimi" oder „mshiwai" — *Bruguiera gymnorrhiza* (L.) Lam., eine Mangrove, „mkandaa" = *Ceriops Candolleana* Arn., eine Mangrove, „milana" = *Sonneratia cascolaris* L., „mkovami" = *Xylocarpus Granatum* Koen und *X. obovatus* A. Juss., „mshanti" — *Lumnitzera racemosa* Willd., „mtschu" = *Avicennia officinalis* L., „sikundazi" = *Heritiera litoralis* Dryand., „shandaruzi" = *Trachylobium verrucosum* (Gaertn.) Oliv., „miongo" — *Berlinia Eminii* (Taub., „mrongamo" — *Ochna alboserrata* Engl., „mkwatschu" oder „mquadju" = *Tamarindus Indica* L., „mwinja" = *Casuarina equisetifolia* Forst. (Eisenholz), „mgurti" — *Dichrostachys nutans* Benth., „mpingo" oder „mpinju" = *Dalbergia Melanoxylon* Guill. et Petr. (Grenadillholz), „mlibu" = *Anacardium occidentale* L., „mrungkwitschi" = *Sideroxylon inerme* L., „ntandi" — *Kigelia aethiopica* Dene, „mkurudi" — *Baphia Kirku* Bak., „mtundu" eine *Cassia*-Art, „mtanga" = *Albizzia*-spec., „mfule" — *Ficus*-spec., „mpinga" — *Tetracera*-spec.

Die Aufforstung Ostafrikas mit Nutzgewächsen besprach G. Volkens[2]) auf Grund eigener Anschauungen und Erfahrungen, indem er vor allem die einheimische ostafrikanische Flora berücksichtigt wissen will. Für die höchsten Culturen empfiehlt er *Podocarpus Mannii* Hk. f. *P. falcata* (Thbg.) R. Br., *P. olongata* l'Héril, *Juniperus procera* Hochst., *Callitris Whytei* (Rendle) Engl. Für tiefere Gebirgslagen sind Laubbäume heranzuziehen wie *Chrysophyllum Msolo* Engl., und ein Gelbholzbaum, beide bis 60 m hoch, *Nagenia abyssinica* Willd., *Parinarium Holstii* Engl., *Piptadensa Buchananii* Bak., *Eckebergia Rueppelliana* A. Rich., *Trichilia emetica* Vahl., *Agauria salicifolia* (Comm.) Hook f., *Chlorophora excelsa* (Welw.) Benth. et Hook., *Brochoncura usambarensis* Warb., *Ocotea usambarensis* Engl., *Paxiodendron usambarense* Engl., *Ficus Nolstii* Warb. und andere *F.*-Arten, besonders *F. Nolstii.* Als Unterholz werden empfohlen *Ptaeroxylon obliquum* (Thbg.) Radlk., *Bersama usambarensis* Gürke, *B. Volkensii* Gürke, *Carpodiptera africana* Mast., *Dombeya reticulata* Mast., *D. Leucoderma* K. Sch., *Olinia Volkensii* Gilg., *Olea Chrysophylla* Lam. und *Cordia Nolstii* Gürke. Aus anderen Tropengegenden empfiehlt Volkens die Einführung von *Irvingia galonensis* Baill., *Khaya senegalensis* Juss., *Cola acuminata* R. Br., *Pentadesma butyraceum* Don., *Butyrospermum Parkii* Kotschy, *Pterocaraus*-Arten, *Mesua ferrea* L., *Garciniau*, *Dipterocarpus*-Arten, *Shorea robusta* Gärtn. f. *Tectona grandis* L. und *Torminalia tomentosa* Bedd. Für höhere Gebirgslagen wird endlich noch die virginische Ceder, *Juniperus virginiana* L., den Bleistiftholzbaum empfohlen. Für die Küsten-

---

1) Notizbl. Bot. Gart. u. Mus. Berlin, 1898, No. 11.
2) Ebenda 1898, No. 1.

gebiete sollen sich besonders eignen: *Casuarina equisetifolia* Forst, *Baphia Kirkii* Bak., *Pterocarpus crinaceus* Poir., *Trachylobium verrucosum* (Gärtn.) Oliv., *Copaiba Mopane* (Kirk.) O. Ktzo., *Calophyllum inophyllum* L., *Azedirachta Indica* A. Juss., *Albizzia Lebbek* Benth., *Michelia Champaca* L., *Haematoxylon campecheanum* L., *Caesalpinia echinata* Lam., *C. Sappon* L., *C. Coriaria* Willd., *Baphia nitida* Afzel., *Chloroxylon Swietenia* DC., *Swietenia Mahagoni* L., *Chrysophyllum-* und *Eucalyptus*-Arten und endlich *Tectona grandis* L. Im Innern des Landes, das sich durch grosse Trockenheit auszeichnet, wären zu pflanzen: *Albizzien* und *Akazien, Trema guineensis* (Schum.) Engl., *Croton macrostachys* Hochst., *Mimusops usambarensis* Engl., *Tamarindus indica* L., *Pteleopsis variifolia* Engl., eine noch nicht näher bekannte *Parkia-, Pterygota* und *Melia*-Art und endlich ein Baum mit birnengrossen, wohlschmeckenden Früchten, eine *Anacardiacee.* Zum Versuch könnten auch die Ebenholzgewächse der Steppen *Dalbergia Melanoxylon* L. und *Diospyros*-Arten, sowie *Terminalien* und *Combreten.* Von Australien wären *Albizzien, Akazien, Grevillea robusta* A. Cann., *Eucalyptus-* und *Melaleuca*-Arten zu beziehen. Wie man sieht, sind unter diesen Pflanzen auch eine Anzahl solcher, welche technische und heilkräftige Drogen liefern.

Nährpflanzen der Zulus in Ubombo, deren sich diese zur Zeit von Dürre und Missernte bedienen, sind für uns wegen der Nähe und den ähnlichen klimatischen Verhältnissen unserer südwestafrikanischen Kolonie von besonderem Interesse. Dieselben sind folgende: „Icnea", *Aloe Cooperi* Bak. Das Innere des Stengels wird gekocht. — „Umkwapa", *Strychnos Gerrardi* N. E. Br. Das Innere der Frucht ohne Samen wird geröstet. — „Umganu" *Sclerocarya caffra* Sond. Die Frucht wird in Bier gethan. Das Mus wird in Natal genossen. — „Isisimbi", eine Kukurbitacee. Blätter als Gemüse gekocht. — „Idedelanyati", *Leucas* sp. Blätter als Gemüse, ebenso „Umhlonyana", *Leucas glabrata* Br. — „Isinongwe", *Hypoxis filiformis* Bak. Wurzeln werden gekocht. — „Zibo", *Nymphaea stellata* Willd. Die Knolle wird gekocht. — „Matandana", *Niebuhria nervosa* Hochst. mit essbarer Frucht. — „Igegetyhana" *Cephalandra* sp. Frucht essbar. — „Iloba", *Scilla lancaefolia* Bak. Die Zwiebel wird gekocht. — „Umquokolo", *Aberia caffra* Hk. et Harv. mit essbarer Frucht. — „Intangamana", *Commelina* sp. mit essbaren Blättern. — „Isankuntshana", *Ophioglossum capense* Schl. Blätter essbar. — „Ivigo", *Vangueria infausta* Burch. Frucht essbar. — „Umpela", *Strychnos?* Baum mit essbaren Beeren. — „Uguguvama", *Lantana salviaefolia* Jacq. Beeren essbar. — „Amatunduluka", *Ximenia caffra* Sond. Früchte essbar, Samen ölhaltig. — „Untshungu", eine Kukurbitacee. Blätter als Gemüse. — „Matsans", *Aizoon canariense* L. Blätter essbar. — „Isihlaza", *Celosia trigyna* L. Blätter und Blüthen essbar. — „Mabelebela", *Sarcostemma viminale* R. Br. Stengel und Früchte essbar. — „Ugwapa" *Riocreuxia torulosa* Dcne, mit essbaren Blättern. — „Isendelendtga", *Cucumis* sp. Frucht essbar.

— Isankuntana", *Ophioglossum reticulatum* L., Blätter essbar. — „Ixabaxaba", *Solanum nigrum* L., mit essbaren Blättern und Beeren, ebenso „Bis", *Sonchus oleraceus* L. — „Izintondo", *Argyrolobium marginatum* Bol. Wurzeln essbar. — „Utshwalabenyoni", eine Kukurbitacee. Blätter essbar. — „Ibigicana", *Chenopodium ambrosioides* L. Die Blätter werden gekocht gegessen. — „Umkuhlo", *Trichilia dregeana* E. M., mit essbaren Früchten und ölhaltigen Samen. — „Ubukobe", eine Leguminose, deren Wurzeln gekocht und gegessen werden. — „Umsobe", mit essbaren Beeren. — „Makukutwana", Strauch mit essbaren Blättern. — „Umgxele", *Ehretia hottentotica* Burch., mit essbaren Beeren. — „Umbilibili", *Lycium acutifolium,* Blätter essbar [1]).

Ueber die *Nutzpflanzen im Aschantilande* hat H. A. Cummins [2]) einige Beobachtungen mitgetheilt. Das Land liefert reichlich Kola-, Kautschuk- und Gummibäume. Die dortigen Kolanüsse stammen von Kola acuminata. Kautschuk wird von Kickxia africana gewonnen, in deren Rinde spiralige Einschnitte gemacht werden. Auch *Tabernaemontana crassa* giebt reichlichen Milchsaft, der Kautschuk von guter Qualität liefert. Gummi exsudirt in grosser Menge aus der Rinde verschiedener zu den Leguminosen gehörender Bäume.

Ueber die *Cultur von Arznei- und Nutzpflanzen in Ceylon* lag eine ausführlichere Mittheilung im Pharmaceutical Journal 1898, p. 303, vor. Bekanntlich ist die Theecultur fast vollständig an Stelle der Cultur des Kaffeebaumes infolge verschiedener Krankheiten des letzteren getreten. Die Theepflanze, welche im natürlichen Zustande eine Höhe von 20 Fuss erreichen kann, in den Pflanzungen (Estates) aber buschartig gehalten wird, gedeiht in allen Höhen, selbst noch auf den Gipfeln der höchsten Berge Ceylons. Man pflückt die Theeblätter zu jeder Zeit, doch werden nur junge und zarte Blätter benutzt. Die Zubereitung geschieht so, dass man die frischen, grünen Blätter 48 Stunden an der Luft welk werden lässt, dann die welken Blätter in einer Maschine eine Stunde lang „rollt" und die gerollten Blätter dann eine Zeit lang in Haufen einen Gährungsprocess durchmachen lässt. Das fermentirte Blatt wird abermals gerollt und dann der Einwirkung heisser trockner Luft eine Zeit lang ausgesetzt. Der Gewichtsverlust bei diesen Proceduren beträgt 75 bis 78 %. Der in den Niederungen gewachsene Thee ist stärker, der Buschthee aromatischer. Die Einsammlung von Zimmt von den wilden Büschen in den Wäldern ist in den Händen einer besonderen Kaste der Singalesen, ausserdem wird Cinnamomum ceylanicum in der Umgebung von Colombo, wo der kieselreiche Boden sich besonders dazu eignet, reichlich gebaut. Das für die Theebereitung nothwendige Holz liefern meist die verschiedenen auf den Theeplantagen angebauten australischen Eucalyptusarten, doch werden auch Cinchonen dazu verwerthet, die man fällt,

---

1) Kew Bull. 1898, No. 135. 2) Ebenda 1898, No. 36. 37, p. 65.

ohne ihre Rinde zu nutzen. Die Cinchonacultur auf Ceylon ist durch die chininreichen javanischen Rinden völlig ruinirt. Erythroxylon Coca gedeiht in der Seehöhe von etwa 2500 Fuss; der Export der Blätter ist nicht unbedeutend.

Indische Pflanzennamen theilte G. Birdwood[1]) dem Journ. of the Soc. of Arts mit. Er teilt die Namen in sechs Abtheilungen, die erste umfasst die Namen nach dem allgemeinen Habitus der Pflanzen, die zweite die den Gebrauch der Pflanze anzeigenden Namen, die dritte die falschen Bezeichnungen, die vierte die Namen, welche die Schönheit sowie die religiösen oder poetischen Beziehungen der Pflanze wiedergeben, die fünfte umfasst die botanischen Namen, die sechste endlich die von Ortsnamen herrührenden indischen Bezeichnungen. Durch sorgfältige Sammlung von Volksbezeichnungen wird der descriptiven Botanik und Pharmakognosie sehr gedient.

Ueber Surinams Gifte und Heilmittel von J. F. Pool[2]). Die Flora von Surinam ist sehr reich an heilkräftigen und giftigen Pflanzenstoffen, von denen sowohl ein nützlicher als schädlicher Gebrauch gemacht wird. Namentlich treiben alte Neger, die sogen. „Wisiman", mit allerlei Giften ihr verderbliches Wesen, sogar durch Uebertragung von Lepra- und Leichengift. Dass die Vergiftungen in vielen Fällen als solche nicht erkannt und behandelt werden, wird darauf zurückgeführt, dass die Erscheinungen der Infection, welche meist durch Pflanzengifte herbeigeführt wird, mit denen der inländischen Krankheiten viel Aehnlichkeit haben.

Schlangengift. Von den giftigen Schlangen, welche fast ausnahmslos in den grossen Wäldern sich aufhalten, nennt Verf. die Oeroekoekoe oder Uilenslang, die Ratelslang, die Makka oder Capacislang, welche mit einer Schildkrötenart in Symbiose lebt und diese gegen ihre Feinde schützt, ferner die rothe oder Indianerschlange. Als Gegengift bei ihren Bissen wird Ammoniak oder Umschlag von Petroleum empfohlen. Die Neger dagegen wenden ein Gericht an, dessen wirksamer Bestandtheil der feingestossene Kopf der Makka oder der Oeroekoekoe sein soll. Auch der Biss und Stich der Tausendfüssler, der Buschspinnen und Skorpione ist giftig. Als Gegenmittel wird das Thier gefangen, feingedrückt und auf die Wunde gelegt. Gegen Skorpionenbiss dient auch ein Auszug des Thieres in süssem Oel, gegen Wespenstiche der Saft von Citrus Limetta. Giftig ist auch der Stachel aus der Rückenflosse des Pireen, eines Süsswasserfisches.

Die Zahl der Pflanzengifte ist sehr gross. Zunächst ist die Cassava zu nennen, die knollenförmige Wurzel von Manihot utilissima aus der Familie der Euphorbiaceen (Abth. Crotoneae). Es giebt zwei Varietäten, die süsse, nicht giftige, mit grünen Blattstielen und glatter und kleiner Frucht, und die bittere mit rothen Blattstielen, rothen Blatträndern und rauher, dunkler ge-

1) Chem. and Drugg. 1898, No. 932.
2) Pharm. Weekbl. 1898, No. 46 u. 47.

färbter, gerippter Frucht. Die süsse Frucht wird gekocht genossen, die bittere dient zur Bereitung der Cassavakuchen, des Hauptnahrungsmittels der Indianer, und der Gomma, der inländischen Stärke. Zur Bereitung der ersteren wird die Frucht zerrieben und in einer Art Presse vom giftigen Safte befreit; der fast trockene Presskuchen wird durch ein Sieb getrieben und verbacken, während der Saft, zu einem dünnen Sirup eingekocht, als Conservirungsflüssigkeit unter dem Namen „Cassiripo" für Fleisch und Fische benutzt wird. Die Giftigkeit der Cassava beruht auf einem etwa 10 %igen Gehalte an Blausäure, diese wird beim Einkochen des Saftes allerdings verflüchtigt. Die Gomma oder Stärke bereiten sich die Waschfrauen, indem sie feinzerriebene, mit Wasser angesetzte Cassava bei Seite stellen und das Satzmehl sich abscheiden lassen. Weiter werden aufgeführt Dieffenbachia Sequinum, Hura crepitans Postentree, Solanum mammosum oder Njoen wentji bobbi (wörtlich Jungemädchenbrüste), so genannt wegen der Aehnlichkeit der goldgelben Früchte mit Frauenbrüsten; es enthält sehr viel Solanin. Jatropha Curcas enthält ein dem Crotonöl ähnliches fettes Oel in den Früchten. Die Samen kamen früher als Nuces catharticae americ., als Semina Ricini majoris in den Handel, sie werden als Purgirmittel angewandt. Verschiedene Loganiaceen sind als giftig bekannt. Auch Strychnos toxifera, ein Bestandtheil des von den Macuzio-Indianern bereiteten Pfeilgiftes „Ourali" (nicht Curare), findet sich in Surinam. Als Fischgift gebrauchen die Indianer Nekoe oder Hajari, die Stengel von Lonchocarpus violaceus; ferner Cladiumsorten und Tephrosia toxicaria, „Gunapulu", den Milchsaft von Euphorbia coctinoides.

Als thierisches Heilmittel wird das Abomafett genannt, das Fett zwischen den Rippen der Abomaschlange (Boa murina), es wird bei Rheumatismus zum Einreiben angewandt.

Gegen Fieber und als Schweissmittel werden viele Pflanzen mit ätherischem Oele gebraucht, so Lantanacamara, eine Verbenacee, Andropogon Schoenanthus, Malvenblätter, von einer Art Heliotropium herrührend, verschiedene Labiaten unter dem Namen „Meent" oder „Munt", Phyllanthus Niruri (Jaribita) mit einem nadelförmig krystallisirenden Bitterstoff, Phyllanthin, Quassia amara (Quassibita), Solanum diphyllum (Boeziebita). Gegen Dysenterie dienen die gerbsäurehaltigen Rinden und Wurzeln von Swietenia Mahagony (Mahonybast), Psidium aromaticum (Goyave wortel), Anacardium occidentale (Cachoubast), Triplaris americana (Mierenhoutbast), Anona reticulata (Sericaja), Rhizophora Mangle (Mangrorinde und -Wurzel). Gegen Leibschmerzen gebraucht man Aristolochia- und Paulliniasorten, Argerateum coelestenum, gegen Magenschmerzen die Abkochung der Blätter von Carica Papaya, den westindischen Thee (Capraria biflora) und Scoparia dulcio, zwei Skrophulariaceen. Als Abführmittel dient Ricinusöl und das Dekokt von Cassia bracteata (Slabrikki wiewiri). Als Abortivmittel gelten eine Aloeart, die Wurzeln von Bixa Orellana

und die Koesoewepflanze, welche einen bitteren, alkaloïdartigen Stoff enthalten soll. Als Brechmittel dient die Wurzel von Psychotria bracteata, als Diureticum der Same von Mucuna pruriens, als Wurmmittel Chenopodium anthelminticum. Gegen Syphilis wird Sarsaparille, gegen Gonorrhoe Copaivabalsam gebraucht. Letzterer ist auch ein beliebtes Wundmittel.

Einige Pfeilgifte der Halbinsel Malakka machte C. Hartwich[1]) zum Gegenstande eines Vortrages in der Berner Naturforschenden Gesellschaft. Während man in Assam, im Quellgebiete des Bramaputra, in Südchina und Nord-Birma Bogen und Pfeile verwendet, die mit einem Gifte aus den Knollen von *Aconitum ferox* bestrichen werden, wird in den französischen Besitzungen auf der Ostseite von Hinterindien, in Malakka und im grössten Theile des Archipels der vergiftete Pfeil aus einem Blaserohre geschossen. Am meisten verwendet man hier als Gifte den Milchsaft der Moracee *Antiaris toxicaria,* die Wurzelrinden von *Strychnos*-Arten, seltener die Wurzeln von *Derris elliptica,* das blausäurereiche *Pangium edule,* verschiedene Apocynaceen, Araceen etc., endlich anorganische Gifte, wie Schwefelantimon und Arsen. Der Verfasser versuchte bei den ihm zur Verfügung stehenden Giftproben ein Verfahren auszuarbeiten, das die Bestandtheile mehrerer Pflanzen nachzuweisen gestattet, nämlich Antiaris, Strychnos und Derris. Der Gang schliesst sich eng an den des Stas-Otto'schen Giftnachweises an, indem das Gift mit saurem Wasser extrahirt wird, dem man dann das Antiarin durch Ausschütteln mit Aether entzieht; nach dem Neutralisiren werden die Strychnosalkaloïde dann in gewohnter Weise ausgeschüttelt. Dem in Wasser unlöslichen Rückstande wird dann das Derrid durch Aether entzogen. Für den Nachweis des Antiarins kommt in erster Linie sein Verhalten gegen Cersulfat und Schwefelsäure in Betracht, womit es orangeroth wird, in zweiter Linie das Verhalten gegen eisenchloridhaltige Schwefelsäure; es wird damit gelb und giebt nach 12—20 Stunden eine deutlich fluorescirende Lösung. Für den Nachweis von Strychnin und Brucin werden die bekannten Reactionen mit Vanadinschwefelsäure und Salpetersäure benutzt Derrid endlich wird mit Salpetersäure ziegelroth. Die Untersuchung der Proben ergab folgende Resultate: 1. Kleine Rambusbüchse mit einem Rest Pfeilgift vom Ingra River in Süd-Selanger enthält Antiarin, Brucin, Strychnin und Derrid. 2. Zwei Holzspatel, mit Gift bestrichen, aus verschiedenen Ansiedelungen in den Bergen von Tapah und Perak enthalten nur Antiarin. 3. Blasrohrpfeile von Tapah: Antiarin, Spuren von Strychnin. Blasrohrpfeile von Tras (Pahang): Antiarin, Strychnin. Blasrohrpfeile von den Bessisi im südlichen Selangor: Antiarin, Strychnin, Spuren von Brucin. Bemerkenswerth ist, dass die Strychnosalkaloïde nicht in allen Proben die gleichen sind. In Malakka verwendet man u. A. eine nur Brucin enthaltende Art, wahrschein-

1) Schw. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 1898, No. 37.

lich *Str. lanceolaris; Str. Ticuté* enthält nur Strychnin. Dass nicht immer die gleiche Art verwendet wird, geht u. A. auch daraus hervor, dass das interessante Strychnochromin, das mit Salpetersäure intensiv grün wird, nicht immer beobachtet wird. Der merkwürdige Körper findet sich nur im Korke.

Hinsichtlich einiger *chinesischer Drogen* lagen englische Consularberichte vor, die vorwaltend auf Handelsverhältnisse sich beziehen, aber auch einzelne naturhistorische und anderweitige interessante Momente berücksichtigen. So wird über *Sternanis* berichtet, dass der chinesische Name Pa-Chioh acht Hörner bedeute, somit von der Zahl und Form der sternförmig angeordneten Samenkapseln entnommen sei. Der Sternanisbaum kommt bekanntlich ausser in Tonkin nur im südwestlichen Theile der Provinz Kwangsi vor. Der Export geschieht vom Hafen Pakhoi aus, von wo 1896 6691 Pikuls Sternanis und 2053 Pikuls Sternanisöl nach Hongkong ausgeführt wurden. Das Oel wird häufig mit Kerosen verfälscht. Südwestkwangsi liefert auch wie Tonkin die eiförmigen Cardamomen, die von Amomum medicinale Low stammen, ausserdem von Farbstoffen Indigo und die als falsches Gambir bezeichneten knolligen Wurzeln von Dioscorea rhipogonoides Oliv. Der Indigo gelangt in flüssigem Zustande in den Handel und wird in hölzernen Tuben meist nach Canton verschifft. Die als Dye-yarns bezeichneten Dioscoreaknollen, die zum Färben von Baumwolle und Seide dienen, geben diesen eine bräunliche Farbe, die durch Zusatz von Alaun oder Galläpfeln dunkler wird. Die wichtigste Faserpflanze von Kwangsi ist das Chinagras oder Ramie, Böhmeria nivea L. In Bezug auf die Production von Zimmtcassia wird angeführt, dass die Districte, in denen diese stattfindet, die südlichen Grenzgebiete der Provinzen Kwangsi und Kwangtung, südlich vom West River sind. Das bedeutendste Centrum des Zimmthandels ist der Marktflecken Tawu im Districte Pingnam, von wo 50000—60000 Pikuls im Jahre nach Canton geliefert werden, wo ein „mächtiger Zimmtring" den Preis feststellt. Die Provinz Kwangtung soll dreimal mehr als Kwangsi produciren. Der Totalexport mit Einschluss von Cassia lignea, Flores Cassiae, Bruchcassia u. s. w. von beiden Provinzen betrug 1896 102810 Pikuls. Ausserdem wurde eine Portion (398 Pikuls) Zimmtblätteröl exportirt. Angeblich konsumirt China selbst das Doppelte von Cassia, wie der Export beträgt, so dass die Production sehr bedeutend sein muss [1]).

Die medicinische Flora von New-Jersey hat Rusby [2]) studirt und darüber einen Vortrag in einer pharmaceutischen Vereinigung zu New-Jersey gehalten. Da an dieser Stelle ein näheres Eingehen auf die abgehandelten Pflanzen wegen Mangels an Raum nicht durchführbar ist, so sei nur erwähnt, dass sich unter den sehr zahlreichen Arten viele befinden, die in der europäischen Medicin so gut wie unbekannt sind. Die Hülfsmittel der Therapie

1) Pharm. Ztg. 1898. 2) Drugg. Circular XLII, 1898, No. 6.

sind in Nordamerika, soweit sie Drogen aus dem Pflanzenreiche betreffen, bei Weitem vielseitiger, als bei uns, was durch Aufsätze wie der vorliegende recht anschaulich gemacht wird.

Ueber die *Medicamente der Creeindianer* des nördlichen Amerika hat Stroth [1]) Mittheilungen gemacht, welche indess keine neuen Arzneimittel vorführen. Erwähnt werden Aspidium Filix mas, dessen Rhizom als Wurmmittel in Abkochung mit Baptisia tinctoria, die sie sonst bei feuchtem Ekzem mit Vorliebe anwenden, gegeben wird. Acorus Calamus gilt als Specificum bei Halsaffectionen. Caulophyllum thalictroides, der sog. Blue Cohosh, gilt als sicheres Abortivum, eine Cypripediumart als unfehlbares Mittel bei Rheumatismus und Epilepsie, Plantago als Haemostaticum und Zahnwehmittel. Als abortives Mittel verwenden sie auch das Oel, welches beim Kochen der inneren Rinde der Hemlocktanne auf der Oberfläche schwimmt. Veratrum viride wird als Schnupfpulver zur Reduction von Hernien gebraucht. Bei Durchfällen im frühesten Lebensalter verwenden die Indianer eine Abkochung der Blätter von Rubus arcticus und von Weidenrinde.

Die medicinische Flova Mexikos findet kekanntlich durch das Instituto medico nacional in Mexiko eine fortwährende Bearbeitung. In dem 183 Seiten starken Bande der „Datos para la materia medica mexicana“ [2]) werden folgende Pflanzen abgehandelt: *Helenium mexicanum* H. B. K., *Mentzelia hispida* Willd., *Croton morifolius* Willd., *v. sphaerocarpus* Mull., *Prunus capuli* Cav., *Loeselia coccinea* Don., *Calea zacatechichi* Schl., *Artemisia mexicana* Willd., *Casimoria edulis* Ll. et Lex., *Heteroteca inuloides* Cass., *Bidens leucantha* Willd. und *Chenopodium foetidum* Schr. Alle genannten Pflanzen werden hinsichtlich ihrer Geschichte, Botanik, Beschreibung der Droge, chemischen Zusammensetzung, physiologischen Wirksamkeit eingehend beschrieben und sind ausserdem sämmtlich durch vorzügliche Habitusbilder erläutert.

Folgende *Medicinalpflanzen Brasiliens* wurden von Th. Peckolt [3]) beschrieben: Tropaeolaceae. *Chymocarpus pentaphyllus* Don., eine Schlingpflanze, deren Saft zu Sirupus antiscorbuticus verarbeitet wird. Alismaceae. *Acanthonychia ramosissima,* Var. *rosetta* Rohrb., eine kleine, polsterförmige Pflanze, als Magenmittel und Diureticum verwendet. — *Drymaria cordata* Willd., Sumpfkresse, eine vielästige Pflanze mit knotigen Stengeln, gegen Fieber und als Umschlag benutzt. Ranunculaceae. *Clematis dioica* L. Das Dekokt der Blätter dieser Schlingpflanze dient gegen Rheumatismus, auch zu Bädern. Die Wurzel ist ein energisches Diureticum. — *Chondodendron tomentosum* Ruiz. Pav. Die Pflanze heisst „wilder Wein“ oder „Wald-Traube“, sie besitzt wohlschmeckende Trauben. Die Samen dienen bei Diarrhöe als Volksmittel. Officinell ist die Wurzel. Es werden jährlich grosse

1) Journ. Pharmakol. 1898, Vol. V, 1.
2) Mexico Offic. Tip. de la Secretaria de fermento 1898.
3) Pharm. Archtves Vol. I, 1898, No. 8.

Mengen der Wurzel nach Europa exportirt, doch ist den Verf. die hiesige Art der Verwendung nicht bekannt. Die Aerzte verordnen die Wurzel bei Leberleiden, Sumpffieber und als Diureticum sowie als Tonicum, Emmenagogum, sowie gegen Wassersucht und Leberleiden. Sie dient zur Herstellung mehrerer officineller Präparate. — *Abuta rufescens* Aubl., ein grosser Schlingstrauch. Die Wurzel dient zum Vermischen mit der vorigen und wird auch wie diese gebraucht, wirkt aber schwächer. Sie dient auch gegen Schlangenbiss und als Umschlag auf Geschwüre. — *Abutea (?) candicans* Rich., „bittere Liane", besitzt sehr bittere Stengel und Wurzeln, die als Tonikum und Excitans dienen. — *Abutea Imene* Eichl., „übelriechende Butea", ein etwas windender Strauch mit scharf und ekelerregend schmeckender Wurzel, die zu verbrecherischen Zwecken benutzt wird und auch einen Theil des Pfeilgifts Curare bildet. — *Abutea Selloana* Eichl., eine Schlingpflanze, deren Wurzel ein energisches Diureticum ist. — *Cocculus filipendula* Mart., eine Schlingpflanze mit grossen Trauben. Das Rhizom besitzt 7—10 cm lange, knollenartige Verdickungen sowie fadenförmige Wurzeln, die in mehr oder weniger grossen Zwischenräumen rosenkranzartig verdickt sind. Die Knollen dienen als energisches Diureticum, besonders aber als Gegengift bei Schlangenbiss. Von allen genannten Pflanzen werden von Peckolt die botanischen Merkmale sowie die volksthümlichen und officinellen Verwendungsformen ausführlich beschrieben. Auch theilt Verf. die chemische Zusammensetzung der wirksamen Theile auf Grund seiner Untersuchungen mit.

Zwei *neue westindische Drogen* sind auf Veranlassung des Gouverneurs der Windwardinseln von Paul und Cownley [1]) untersucht worden. Die eine ist die Wurzel von *Chione glabra,* die als Tonicum und Aphrodisiacum in grossem Ansehn steht. In der hellgelben, aromatisch riechenden und etwas adstringirend schmeckenden Wurzel ist ein ätherisches Oel vorhanden, das specifisch schwerer als Wasser ist und beim Abkühlen auf —20° nadelförmige Krystalle absetzt. Mit Natriumbisulfit giebt das Oel keine Krystalle; Methylsalicylsäure ist nicht vorhanden. Es ist zweifelsohne ein Phenol. Ein Alkaloïd war in der Rinde nicht nachweisbar, dagegen ist Tannin und anscheinend auch Saponin vorhanden. Die zweite Droge bilden die Blätter von *Neurolaena lobata,* auf den Windward Islands als „l'herbe à pique" bezeichnet und als Ersatzmittel des Chinins und namentlich bei Dysenterie benutzt. In diesen fand sich kein ätherisches Oel, dagegen eine geringe Menge (0,1 %) eines nicht krystallisirenden, sehr bitter schmeckenden Alkaloïds, das wegen der geringen Menge des Untersuchungsmaterials, das zu Gebote stand, nicht genauer untersucht werden konnte.

Ueber die sogenannte Indigogährung und neue Indigopflanzen hat H. Molisch [2]) als eines der ersten Ergebnisse seiner Studien-

1) Pharm. Journ. 1898, July 16, pag. 51.
2) Zeitschr. d. allgem. öst. Ap.-Ver. 1898, No. 22.

reise nach Java der kaiserl. Akademie der Wissensch. zu Wien eine Arbeit vorgelegt, deren Resultate der Verfasser in folgende Puncte zusammenfasst: „1. Von verschiedener Seite wurde mit Recht auf die auffallende Erscheinung aufmerksam gemacht, dass *Indigofera*-Blätter in den Fermentirbassins schon nach 6—8 Stunden den grössten Theil des Indicans an das Wasser abgeben. Die Untersuchung dieser Erscheinung hat zu dem unerwarteten Ergebniss geführt, dass die Blätter schon in dieser relativ kurzen Zeit in Folge von Sauerstoffmangel absterben. In Uebereinstimmung damit werden die Blätter von Indigofera in reinem Wasserstoffgas, also bei Abschluss von Sauerstoff, schon innerhalb 7 Stunden empfindlich geschädigt und nach 12 Stunden getödtet. Analog wie Indigofera verhalten sich auch *Isatis tinctoria, Polygonum tinctorium* und viele andere Pflanzen. 2. Zur Bildung von Indigoblau in und ausserhalb der todten Zelle ist Sauerstoff nothwendig. 3. Man war bisher der Meinung, dass es auf Grund der Untersuchungen von Alvarez einem spezifischen Bazillus giebt, der Indican in Indigoblau überführt und bei der Indigofabrikation eine hervorragende Rolle spielt. Seine Untersuchungen hingegen zeigen, dass die Fähigkeit, aus Indican Indigoblau zu bereiten, nicht auf eine oder einige wenige Bacterien beschränkt ist, sondern ziemlich vielen Bacterien, ja sogar auch Schimmelpilzen zukommt. Trotzdem aber spielen weder Bacterien noch sonst welche Pilze bei der vom Verf. auf Java studirten Indigo-Erzeugung aus Indigofera eine nennenswerthe Rolle, wie schon daraus schlagend hervorgeht, dass Bacterien in der Extractionsflüssigkeit der Fermentirbassins sehr spärlich sind und überdies durch Desinfection sogar darauf hingearbeitet wird, Bacterienentwickelung ja nicht aufkommen zu lassen. Die Indigobereitung auf Java ist, abgesehen von dem Austritt des Indicans aus den in Folge von Sauerstoffmangel absterbenden Blättern, ein rein chemischer und kein physiologischer Process. Die Indigofabrikation auf Java beruht demnach — entgegen der in bacteriologischen Werken allgemein vorgetragenen Lehre — nicht auf einem Gährungsprocesse. 4. Die Abhandlung enthält eine Schilderung des auf Java üblichen Verfahrens der Indigobereitung. 5. Indican entsteht bei Indigopflanzen in gewissen Fällen (Keimung von Waid) nur im Lichte, in anderen sowohl im Lichte als im Finstern, in den daraufhin untersuchten Fällen aber im Lichte reichlicher als im Dunkeln. 6. *Echites religiosa, Wreightia antidysenterica, Crotolaria Cunninghamii, C. turgida* und *C. incana* wurden als neue Indigopflanzen erkannt“.

Die Abstammung der ostafrikanischen Mangrovenrinden, haben Gürke und Volkens nunmehr festgestellt. Es handelt sich in der Hauptsache um die drei Rhizophoraceae *Rhizophora mucronata* Lam., *Bruguiera gymnorrhiza* Lam. und *Ceriops Candolleana* Arn.; ferner liefern sogenannte Mangrovenrinden *Sonneratia caseolaris* L. (Sonneratiaceae), *Lumnitzera racemosa* Willd. (Combretaceae), *Arecenna offic.* L. (Verbenaceae), *Heritiera Jitoralis*

Dryand. (Sterculiaceae) und *Xylocarpus Granatum* Koen., sowie *X. obovatus* Jüss [1]).

Hautentzündungen in Folge von Vergiftung durch Pflanzen von Bradles [2]). Nach White giebt es nicht weniger als 60 Pflanzen, deren Berührung mit der menschlichen Haut von schädlichen Folgen für diese begleitet ist. Die Affectionen treten meistens im Sommer auf. Voran steht die Gruppe der Binsen, die ein giftiges Princip enthalten. Die Empfänglichkeit der Haut für diese Reize ist individuell verschieden. Es sind Fälle beobachtet worden, in welchen das Einathmen von Rauch mit Binsenranken umschlungenen Holzes Dermatitiden erzeugt hat. Andere Pflanzen, wie Oleander, virginische Schlingpflanzen etc. erzeugen nur durch Kontakt Hautentzündungen. Früher wurden gegen dieselben Bleisalzlöungen angewendet, die sich aber als zu schwach erwiesen. Br. empfiehlt heisse alkalinische Bäder (Natr. bicarb., Natr. biborac., Natr. hyposulf.), welche die toxische Pflanzensäure, das reizende Medium neutralisiren sollen. Gegen das lästige Jucken wendet Verf. statt des viel empfohlenen Kokains spirituöse Lösungen von Menthol mit Erfolg an.

Den Bau und die Entwickelung von Oelzellen und die Oelbildung in ihnen hat R. Biermann [3]) auf Veranlassung von Tschirch studirt. Hiernach werden die Oelzellen schon in unmittelbarer Nähe der Vegetationspunkte angelegt. Sie zeigen frühzeitig eine sekundäre Schleimmembran und Suberineinlagerung in Theile der äusseren Zellwand. Die äussere Lamelle dieser Wand ist stets verkorkt, die innere selten. Die nicht verkorkten Lamellen verhielten sich gegen Reagentien ganz verschieden. Vor dem Auftreten des Oels ist Schleimmembranbildung die Regel. Bei Pflanzen, in denen Schleim- und Oelzellen neben einander vorkommen, stehen beide Zellarten in einem gewissen Konnex miteinander. Beide sind in jugendlichen Entwickelungsstadien nicht von einander zu unterscheiden; häufig werden in der jungen Oelzelle zuerst einige Schichten einer Schleimmembran angelegt, worauf dann erst die Bildung der resinogenen Schicht erfolgt. Beide Zellarten weisen in der Jugend auch das charakteristische Korkhäutchen auf. Die weitere Bildung von Schleimschichten hört bei den Oelzellen aber bald auf und das Plasma verschmilzt mit den innersten homogen werdenden Schleimschichten zu einem sekreterzeugenden Gebilde, der resinogenen Schicht Tschirchs. Diese wird näher beschrieben.

Die Umwandlung des Eiweisses im pflanzlichen Organismus. Schon Gorup-Besanez hat die Annahme ausgesprochen, dass die Eiweisssubstanzen sowohl beim Erhitzen mit Säuren als auch bei der Zersetzung im Lebensprocess der Pflanzen eine hydrolytische Spaltung erleiden, deren Producte hier wie dort im

---

1) Pharm. Ztg. 1898, 89. 2) Amer. Journ. of Derm. 1897, Heft 3; durch Monatsschr. f. pract. Derm. 1898, S. 271. 3) Archiv d. Pharm. 1899, 174.

Wesentlichen die gleichen sind. Diese Anschauungen haben eine theilweise Bestätigung durch die neuesten Untersuchungen von E. Schulze[1]) über die Zersetzung der Eiweissstoffe in den Keimpflanzen erfahren. Danach entsteht während des Keimungsvorganges beim Zerfall der Eiweissstoffe, bezw. der bei ihrer hydrolytischen Spaltung zuerst gebildeten Albumosen und Peptone, ein Gemenge von Stickstoffverbindungen, in welchen aromatische Amidosäuren, Amidosäuren der Fettreihe und Arginin wahrscheinlich niemals fehlen. Ob bei diesem Processe sich Asparagin und Glutamin in gewisser Menge direct bilden, kann zwar in Frage gestellt werden, doch ist es keineswegs unwahrscheinlich (möglich ist nach Schulze, dass beim Eiweisszerfall Asparaginsäure und Glutaminsäure entstehen und dass diese dann in Asparagin und Glutamin übergehen). Ein grosser Theil dieser Spaltungsproducte zerfällt im Stoffwechsel der Keimpflanzen weiter. Ein dabei entstehender N-haltiger Rest (Ammoniak?) wird zur synthetischen Bildung von Asparagin und Glutamin, vielleicht auch noch anderer Stickstoffverbindungen verwendet. Der Zweck des letzteren Vorganges ist es, diejenigen Eiweisszersetzungsproducte, welche zur Eiweissregeneration nicht direct brauchbar sind, in ein dazu geeignetes Material zu verwandeln.

Das Vorkommen des Eisens in den Pflanzen ist schon öfters der Gegenstand des Studiums gewesen. Vor einigen Jahren zeigte Molisch, dass die Annahme, Eisen sei ein Bestandtheil des Chlorophylls, irrthümlich sei und Stoklasa bewies, dass im Chloro-Lecithin Eisen nicht vorkomme. Neuerdings findet Stoklasa[2]), dass das Metall in den Pflanzen in Form einer organischen Verbindung vorkommt, welcher ähnliche Eigenschaften und Zusammensetzungen zukommen, wie dem Haematogen der Thiere, welches Bunge isolirte. Es ist indessen reicher an Eisen, als dieser Körper. Ursprünglich ist es ausschliesslich im Embryo und Endosperm aufgespeichert. Während der Keimung wird es zum Aufbau des Nukleus der Zellen der jungen Organe aufgebraucht, später wird es von der grünen Pflanze erzeugt; diese stirbt ab, wenn sie des Eisens beraubt wird. In Pflanzen, welche auf eisenfreiem Boden gezogen wurden, konnte kein vegetabilisches Haematogen nachgewiesen werden. Die Anwesenheit von Eisen im Nährboden ist ebenso nöthig für die chlorophyllfreien Pilze, wie für die höher entwickelten Pflanzen; das Eisen ist, wie Phosphor, ein nothwendiger Bestandtheil des Zellkerns.

Ueber das Vorkommen einiger einfacher Kohlenstoffverbindungen im Pflanzenreich berichtete A. Lieben[3]). Unterwirft man Gras, sowie Blätter verschiedener Bäume (Kastanien, Ahorn, Schwarzpappel, Linden) der Destillation mit Wasser, das schwach mit Schwefelsäure angesäuert ist, so enthält das Destillat Ameisen-

1) Zeitsch. f. physiol. Chem. XXIV, 1.
3) Compt. rend. d. Pharm. Journal, 1898, 1474.
3) Monatsh. f. Chem. 1898, 19, 333.

säure, Essigsäure, sowie sehr kleine Mengen höherer Säuren. Weitere Versuche zeigten, dass Wiesengras oder Baumblätter, wenn sie rasch nach dem Abpflücken der Destillation unterworfen werden, Methylalkohol im Destillat liefern, dass sie hingegen neben Methylalkohol auch Aethylalkohol und meist letzteren in vorwiegender Menge liefern, wenn sie vor dem Abdestilliren über Nacht in der Destillirblase mit angesäuertem Wasser stehen bleiben. Verf. schliesst daraus, dass Methylalkohol oder Ester desselben wahrscheinlich in allen Blättern normal enthalten sind, dass der Aethylalkohol dagegen erst beim Zusammenstehen von Blättern mit Wasser entsteht. Für die Qualität und Quantität der im Destillat aufgefundenen Säuren ist es, wie specielle Versuche gezeigt haben, nicht von Bedeutung, ob die Blätter mit angesäuertem Wasser vor der Destillation über Nacht stehen oder frisch gepflückt sofort abdestillirt werden. A. Lieben stellte ferner Controllversuche dahin an, ob Methylalkohol, Ameisensäure, Essigsäure durch Einwirkung angesäuerten Wassers auf Kohlenhydrate entstehen können. Als Kohlenhydrate dienten Rohrzucker, Stärke, Filtrirpapier. Im Destillate waren Methyl- und Aethylalkohol nicht nachzuweisen, dagegen Ameisensäure. Essigsäure fehlte. Es kann somit als erwiesen das Vorkommen in Blättern und Gras nur für Methylalkohol (bezw. Ester desselben) und für Essigsäure gelten.

Ueber das *Vorkommen von Blausäure in verschiedenen Pflanzen* hat Hébert [1]) neue Versuche angestellt. Hiernach enthalten die jungen Knospen von Ribes rubrum. R. nigrum und R. aureum geringe Mengen (wenige Milligramm in 100 g), dagegen findet sich keine in den vollständig entwickelten Pflanzentheilen. Viele Rosaceen enthalten Blausäure, aber keine der kultivirten Rosenarten. Dem Embryo der Samen der japanischen Mispel, Eriobothrya japonica, liefert 0,04 %. Unsere Akelei, Aquilegia vulgaris, enthält im jungen Zustande einen amygdalinartigen Körper und freie Blausäure in geringen Mengen in den Blumen, davon bei Weitem den grössten Theil in den Ovarien. Ob Blausäure wirklich nur in den chlorophyllhaltigen Theilen vorkommt, bedarf noch weiterer Untersuchungen.

Das Vorkommen von Methylsalicylat ist von Ed. Kremers und Martha James [2]) in folgenden Pflanzen festgestellt worden: Betulaceae: *Betula lenta* L., in der Rinde der ganzen Pflanze. — *B. lutea* Mich. Lauraceae: *Lindera Benzoin* Meissn. Nach Schimmel u. Co. enthält das Oel der Zweige 9—10 % des Aethers. Die Verff. destillirten Zweige mit angesäuertem Wasser, ohne im Destillate den Aether nachweisen zu können. Rosaceae: *Spiraea Ulmaria* L. Das Methylsalicylat wurde im Jahre 1892 von Schneegans in den Blüthen entdeckt. Erythroxylaceae: *Erythroxylon Coca* und *E. Bolivianum* enthalten nach van Rom-

1) Les nouv. Remèdes XIV pag. 271.
2) Pharm. Rewiew. Vol. XVI 1898 No. 3.

burgh den Ester. Polygalaceae: *Polygala Senega* L., *P. Senega* L. var. *latifolia* Torr. et Gray, *P. Baldurini* Nutt., *P. variabilis* H. B. K., *P. javana* D. C., *P. serpillacea* Weihe, *P. calcarea* F. Schultz und *P. vulgaris* L. enthalten in ihren Wurzeln sämmtlich Methylsalicylat. Pyrolaceae: In *Hypopitys multiflora* Scop. (*Monotropa hypopitis* L.) wurde der Ester von Bourquelot gefunden. Ericaceae: In *Gaultheria procumbens* L. fand den Ester im Jahre 1843 Cahours im Oel. — *G. fragrantissima* Wall, *G. punctata* und *G. leucocarpa* Blume liefern ebenfalls Methylsalicylat im Oel.

Das Vorkommen des Alkannins in Pflanzen studirte Norton [1]) an Herbarmaterial, welches im Stande war, das als Unterlage dienende Papier roth zu färben. Er fand Alkannin in *Echium vulgare, Eritrichium glomeratum, Krynitzkia barbigora, K. californica, K. maritima, K. micrantha, K. pterocarpa, Lithospermum multiflorum, L. strictum, L. spathulatum, L. hirtum, L. canescens, L. angustifolium, Plagiobothrys canescens, P. nothofulvus, P. tenellus, P. arizonicus* und *P. torreyi*. Die Verbreitung des Farbstoffes in der Familie ist sehr ungleich, selbst bei Arten derselben Gattung; über die Rolle, welche das Alkannin im Haushalte der Pflanze spielt, scheint noch nichts bekannt zu sein.

Ueber Cholesterine aus niederen Pflanzen. Im Anschluss an eine Untersuchung über die Cholesterine der Basidiomyceten, Myxomyceten, Ascomyceten, Oomyceten und Flechten, welche ganz allgemein ergeben hatte, dass die in den Cryptogamen enthaltenen Cholesterine sowohl von dem thierischen Cholesterin wie dem Phytosterin der höheren Pflanzen deutlich verschieden sind und sich durchaus dem Ergosterin Tanret's identisch verhalten, hat E. Gérard [2]) die von *Staphylococcus albus* und von *Fucus crispus* gebildeten Cholesterine studirt. Zur Gewinnung des Bacterien-Cholesterins wurden Staphylokokkenculturen monatelang in Peptonbouillon und zwar in je 1 Liter gezüchtet. Nach völliger Entwickelung fügte man pro 1 Liter Bouillon 40 g Salzsäure hinzu und erhitzte zum Sieden, worauf sich die Bacterien, wie schon Nencki beobachtet hatte, zu grossen Flocken vereinigten, die abfiltrirt und mit Wasser gewaschen wurden. Nach dem Trocknen behandelte man dieselben mit siedendem Alkohol, destillirte aus der Lösung den Alkohol ab und nahm den Rückstand mit Aether auf. Die Lösung hinterliess nach dem Verdunsten des Aethers eine ölige, stinkende Substanz, welche das Cholesterin enthielt. Dieselbe wurde mit alkoholischer Natronlauge verseift, die erhaltene Seife in Wasser gelöst und mit Aether ausgeschüttelt. Man liess den Aether von Neuem verdunsten und krystallisirte den Rückstand aus siedendem Alkohol um, wodurch einige Krystalle erhalten wurden, welche unter dem Mikroskop die Formen kleiner rechteckiger Lamellen, ähnlich wie Cholesterin, zeigten. Da die sehr geringe Menge der erhaltenen Substanz zu einer Be-

1) Report. Missouri Bot. Gard. 1898 150; d. Ph. Journ. 1898 No. 1477.
2) Journ. de Pharm. et de Chem. 1898 VII 372.

stimmung der physikalisch. Constanten nicht ausreichte, so beschränkte Verf. sich auf einige chemische Reactionen, welche den Unterschied zwischen der Substanz und Cholesterin resp. Phytosterin, sowie die Aehnlichkeit mit dem Ergosterin deutlich zeigten. Die Substanz löste sich vollständig in conc. Schwefelsäure mit blutrother Farbe, während zugefügtes Chloroform beim Schütteln ungefärbt blieb. Beim Verdünnen mit Wasser giebt die schwefelsaure Lösung einen grünlichen Niederschlag, im Gegensatz zu der weissen Fällung des gewöhnlichen Cholesterins. Giebt man zu einer Auflösung der Substanz in Tetrachlorkohlenstoff etwas conc. Schwefelsäure, so erhält man eine blutrothe Färbung, und der Tetrachlorkohlenstoff scheidet sich mit schön grüner Farbe ab. Als weiteren Beweis für die Zugehörigkeit des vom Bacterienprotoplasma erzeugten Cholesterins zu der Gruppe des Ergosterins führt Verf. die ausserordentliche Veränderlichkeit desselben an der Luft an. Zur Darstellung des Algen-Cholesterins werden 2 kg Fucus crispus mit siedendem Alkohol erschöpft, der Alkohol wird abdestillirt und der Rückstand mit Aether aufgenommen. Die nach dem Eindunsten der ätherischen Lösung erhaltene tief braune, fettähnliche Masse von butterartiger Consistenz wird mit alkoholischer Kalilauge verseift, die Seife in Butter gelöst und mit Aether ausgeschüttelt. Beim Verdunsten der ätherischen Schicht hinterbleiben einige Krystalle, welche in einer öligen Flüssigkeit schwimmen. Nach abermaliger Verseifung mit einem grossen Ueberschuss an Kali löst man das Product in Wasser und schüttelt die stark alkalische Lösung mit Chloroform aus. Nach dem Verjagen des Chloroforms krystallisirt man den Rückstand aus siedendem Alkohol um und erhält so einige krystallinische Lamellen, welche die Reactionen des Cryptogamen-Cholesterins geben.

Den Lecithingehalt einiger Pflanzensamen und Oelkuchen ermittelte E. Schulze [1]). Hiernach besassen an Lecithin in Procenten die Samen von blauer Lupine (entschält I) 2,19, blauer Lupine (entschält II) 2,20, gelber Lupine 1,64, Wicke 1,69, Erbse 1,05, Linse 1,03, Weizen 0,43, Gerste 0,47, Mais 0,25, Buchweizen 0,53, Lein 0,73, Hanf 0,85, Kiefer 0,49, Fichte 0,27, Weisstanne 0,11. Bei Oelkuchen erhielt Merlis folgende Zahlen, die sich auf die Trockensubstanz der Untersuchungsobjecte beziehen: Erdnusskuchen I 0,20, Erdnusskuchen II 0,37, Sesamkuchen 0,49, Leinkuchen 0,44, Kokoskuchen 0,30, Baumwollsamenkuchen 0,49. Der Lecithingehalt der Oelkuchen ist demnach relativ geringer, als man es nach dem Gehalt der Samen erwarten sollte, was entweder darin seinen Grund hat, dass beim Auspressen des Oels aus dem Samen ein grosser Theil des Lecithins mit dem Oel entfernt wird, oder darin, dass das Lecithin beim Aufbewahren der Oelkuchen zum Theil zersetzt wird.

Ueber die Localisation der Alkaloïde, Vortrag von H. P. Wijsmann [2]).

1) Landw. Versuchsst. 1897 203.
2) Naturforscherversammlung 1898 Düsseldorf; d. Apoth. Ztg. 1898 669.

Zum mikrochemischen Nachweise von Alkaloïden in Arzneidrogen. Nur mangelhaft konnte bisher erforscht werden, in welchen Theilen und zu welcher Zeit die Alkaloïde in den Pflanzen anzutreffen sind, ob dieselben ein Excret bilden oder für die Plasmabildung von Bedeutung sind, ob sie also dem zerfallenen Eiweissmoleküle angehören oder noch nicht fertig gebildetes Eiweiss darstellen. Es ist ferner nicht allein wichtig zu wissen, in welchen Organen, sondern in welchen Zellen und Zellencomplexen und in welchem Theile der Zellen die Alkaloïde entstehen oder fertig gebildet sich vorfinden. Mit Sicherheit ist festgestellt, dass sie weder in der Membran entstehen, noch darin abgelagert werden. Um nun bei einigen wichtigeren Drogen den Ort der Ablagerungen von Alkaloïden nachweisen zu können, hat H. Barth[1]) eingehende Untersuchungen ausgeführt und für jede einzelne Droge die zuverlässigen Reagentien ermittelt. Da bekanntlich die durch die gebräuchlichen Reagentien erzeugten Niederschläge häufig Täuschungen hervorrufen, so erscheint es besser, die Alkaloïde als krystallinische Verbindungen in der Zelle abzuscheiden, dann mit dem Polarisationsmikroskope aufzusuchen, oder die eine oder andere der Farbenreactionen zu verwenden. Zur Ermittelung des Sitzes der Alkaloïde in den Pflanzen bediente sich der Verf. hauptsächlich des Verfahrens von *Errèra, Maistrian* und *Clautriau*. Entweder wird der Schnitt direct in das betreffende Reagens gebracht oder derselbe zuerst in einen Tropfen Wasser gelegt und dann das Reagens allmählich zufliessen gelassen. Die Schnitte dürfen nicht zu dünn sein. Gleichzeitig werden nicht ausgezogene Schnitte (+ Schnitte) und solche, denen das Alkaloïd entzogen worden ist (— Schnitte), nebeneinander untersucht, weil häufig andere in der Pflanzenzelle enthaltene Körper mit den Reagentien ebenfalls Niederschläge oder Färbungen geben, die denen der Alkaloïde oft sehr ähnlich sind. Um — Schnitte zu erhalten, legt man Schnitte einige Stunden bis zwei Tage in mit Weinsäure versetzten Alkohol (1 : 20) und bringt sie hierauf einen Tag in Wasser. Als sehr vortheilhaft wurde erkannt, die Reagentien (Jod, Brom, Salzsäure, Salpetersäure etc.) dampfförmig einwirken zu lassen und die Präparate dann in Paraffinöl zu untersuchen. Viele Alkaloïde geben mit den Halogenen Producte, die sehr gut krystallisiren, jedoch in Wasser leicht löslich sind, es genügen aber schon die Dämpfe der angewendeten Reagentien zur Abtödtung des Plasma und um die an organische Säure gebundenen Alkaloïde in ein leicht krystallisirendes Salz überzuführen. Jod kommt in Substanz zur Anwendung, indem hiervon einige Gramm auf den Boden eines Exsiccators, darauf eine mehrere Centimeter hohe Schicht Sand und im oberen Theile des Exsiccators auf den Objectträger + Schnitte und — Schnitte gebracht werden. Nach 3 bis 24 Stunden giebt man auf die Schnitte etwas Paraffinöl und betrachtet sie unter dem Mikroskope; anwesende Stärkekörner er-

1) Archiv d. Pharm. 1898 354.

scheinen nur schwach gelb gefärbt. Brom wird als Bromkalk angewendet. Beim Gebrauche von Salz- und Salpetersäure dürfen die Schnitte nur kurze Zeit im Exsiccator verweilen, ausserdem muss derselbe sehr kühl gestellt werden, da sonst mit verdampfendes Wasser die gebildeten Alkaloïdsalze lösen würde. Die Objectträger mit den Schnitten werden deshalb vor dem Betröpfeln mit Paraffinöl erst einige Stunden über Schwefelsäure aufbewahrt. Ferner liefern für den mikrochemischen Nachweis oft sehr gute Resultate: Vanadinschwefelsäure, Cersulfat + Schwefelsäure, Selenschwefel- und Selensalpetersäure.

Im Folgenden werden für verschiedene Drogen die geeignetsten Reagentien angegeben.

Aconitum Napellus. Der Nachweis des Aconitin ist ziemlich schwierig. Zweckdienlichste Reagentien: Kalium-Quecksilberjodid + Schwefelwasserstoffwasser oder Schwefelsäure, Tannin, Pikrinsäure, Goldchlorid, Kaliumdichromat, Bromwasser und Natronlauge ausserdem Phosphorsäure oder Phosphorsäureanhydrid, die mit einem Begleitalkaloïde oder Zersetzungsproducte des Aconitin Violettfärbung geben und zur Controle dienen können. In dieser Weise reagiren z. B. die centralen Zellen des Endosperms. Mit den übrigen Reagentien geben Endosperm und Embryo Niederschläge, die Samenschale jedoch nicht.

Areca Catechu. Im Samen gelang der Alkaloïdnachweis am besten mit: Kalium-Wismuthjodid, Pikrinsäure, Goldchlorid, Platincyanid, Jod-, Salzsäure- und Salpetersäuredämpfen. Die Alkaloïde finden sich in den Zellen des Endosperms, nicht aber nachdem dieselben als Genussmittel gekaut worden sind.

Colchicum autumnale. Das Colchicin findet sich in allen Theilen der Pflanze. Reagentien: Kaliumjodid-Jod, Pikrinsäure, Tannin, conc. Schwefelsäure + Salpetersäure und Salzsäure. Die äussere Epidermis der die eigentliche Knolle umschliessenden, saftigen Zwiebelschuppe, ferner die der Knolle selbst und die Vegetationsspitze sind Colchicin-haltig. Im Stengel ist das Alkaloïd in der Epidermis, in der Gefässbündelscheide und im Phloëm enthalten. Die Blätter führen es in den gleichen Organen, die unreifen Samen in der Samenschale; im Endosperm kommt jedoch kein Colchicin vor. In reifen trockenen Samen findet sich die Hauptmenge des Alkaloïdes in der sehr stark zusammengefallenen Samenschale, und zwar an der gleichen Stelle, wie in den unreifen Samen; auch die Oeltropfen im Endosperm und reifen Embryo scheinen kleine Mengen Alkaloïd zu enthalten.

Conium maculatum. Zum Nachweise von Coniin in den Früchten erwiesen sich Kaliumjodid-Jod, Kalium-Wismuthjodid, Goldchlorid, Bromwasser, Jod-, Brom- und Salzsäuredämpfe am brauchbarsten. Das Alkaloïd findet sich sowohl in den beiden innersten Zellschichten des Perikarps, wie in denjenigen Theilen der Fruchtwand, welche die die Rippen durchziehenden Gefässbündel nach aussen umgeben. Barth glaubt nicht, dass die Epidermis und die Fruchtwand in den Thälchen, ausserhalb der

beiden erwähnten Zellreihen Alkaloïd enthalten. Das Endosperm und der Embryo sind alkaloïdfrei.

Peganum Harmala. Harmin und Harmalin finden sich nur in der dritten grosszelligen Schicht der Samenschale. Als die besten Reagentien bewährten sich Kaliumjodid-Jod, Kalium-Wismuthjodid, Pikrinsäure, Platinchlorid, Kaliumferro- und -ferricyanid, Kaliumrhodanid und Eisenchlorid, Natronlauge, Salzsäure, Brom- und Salzsäuredämpfe.

Physostigma venenosum. Das Alkaloïd lässt sich in den beiden äussersten stärkefreien Zellreihen der Cotyledonen mit Kaliumjodid-Jod, Bromwasser, Salpetersäure oder Joddämpfen nachweisen. Barth zweifelt an der Anwesenheit von Alkaloïden in den Zellen der Plumula und Radicula.

Sabadilla officinarum. Als Reagentien dienen: Kalium-Quecksilberjodid + Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff und Salpetersäure + Wasser. Die übrigen Reagentien liefern undeutliche Reactionen Endosperm und Embryo führen Alkaloïde, während in den Samenschale kein Veratrin zu finden ist. Möglich ist es aber, dass die verschiedenen Alkaloïde auf einzelne Partien der Samen beschränkt sind.

Solanaceen. In den Samen von Hyoscyamus niger, Datura Stramonium und Atropa Belladonna befinden sich die Alkaloïde grösstentheils in der Nährschicht, ausserdem in geringer Menge im Endosperm und Embryo. Die Epidermis ist alkaloïdfrei. Reagentien: Kaliumjodid-Jod, Kalium-Wismuthjodid, Kalium-Quecksilberjodid + Schwefelwasserstoffwasser, Goldchlorid + Eisensulfat, Bromwasser und Bromdämpfe.

Strychnos nux vomica. Die besten Reagentien bei der Untersuchung des Samens sind: Kaliumjodid-Jod, Kalium-Wismuthjodid, Pikrinsäure, Bromwasser, Vanadinschwefelsäure, Salpetersäuredämpfe. Die von Tschirch angewendete Chromsäurereaction änderte Barth dahin ab, dass zuerst die Schnitte in Kaliumdichromatlösung gelegt werden, hierauf das überschüssige Reagens rasch abgewaschen wird, und dass man nachher sofort conc. Schwefelsäure zufliessen lässt. Das Abwaschen mit Wasser darf nur kurze Zeit stattfinden, da Stryckninchromat etwas löslich ist. Nach dem Säurezusatz färbt sich der Zellinhalt für einen Augenblick rothviolett. Es findet sich Strychnin und Brucin im Inhalte aller Zellen des Endosperms, im Embryo jedoch nur Brucin. In den Samen von Strychnos potatorum L. Fil., Strychnos spinosa Lam. und einer dritten unbestimmten Strychnosart waren keine Alkaloïde nachweisbar. Dagegen waren die Alkaloïde in den Zellen des Endosperms von Strychnos Ignatii anzutreffen. Ferner finden sich Spuren von Brucin und Strychnin in den 3 bis 4 äussersten Zellreihen des Endosperms von Strychnos spinosa Harv.

Ob die Alkaloïde der Samen und Früchte wirklich als Excrete zu betrachten sind, oder ob sie bei der Keimung wieder verbraucht werden, versuchte Barth derart nachzuweisen, dass er Daturasamen in verschiedenen Keimungsstadien untersuchte. Hier-

bei ergab sich, dass die Alkaloïde, trotzdem sie ausserhalb der Nährschicht in der Samenschale bezw. Fruchtwand abgelagert sind, bei der Keimung abnehmen, woraus um so mehr zu folgern ist, dass auch die des Endosperms oder der Cotyledonen aufgebraucht werden. Die Alkaloïde sind sicher daher wohl keine Zersetzungsproducte des Eiweisses, sondern in manchen Fällen Componenten desselben, also noch nicht fertig gebildetes Eiweiss. In einzelnen Fällen werden die Alkaloïde jedoch als Excrete (Piperin) zu betrachten sein. Weitere Untersuchungen nach dieser Richtung hin sollen folgen.

Phyllocyansäure und Phyllocyanate. Die beim Behandeln verschiedener Blätter, wie Spinat, Brennnesseln mit Natronlauge (1,056) bei 90° C. erhaltene Flüssigkeit stellt nach A. Guillemare [1]) nicht eine einfache Auflösung von Chlorophyll in Natronlauge dar, sondern verdankt vielmehr ihre schöne Grünfärbung einem Gehalte an mehr oder weniger verunreinigtem, phyllocyansaurem Natrium. Durch Zusatz verdünnter Salzsäure (1 : 100) scheidet man unter Vermeidung jeder Temperaturerhöhung und stets in einer Kohlensäureatmosphäre die freie Phyllocyansäure ab, centrifugirt, filtrirt und wäscht aus. Dieselbe ist in der Kälte ohne jede Veränderung in 1 %ig. Kali- oder Natronlauge oder in Ammoniak löslich, doch bedient man sich zur weiteren Reinigung der Substanz ganz verdünnter Alkalicarbonatlösungen, in denen sich die Phyllocyansäure löst, während die Verunreinigungen wie Fett- und Harzsäuren und Albuminoïde zurückbleiben. Aus der Lösung fällt man die freie Säure von Neuem durch einen mit Salzsäuredämpfen beladenen Kohlensäurestrom, filtrirt, wäscht aus, trocknet und hebt sie unter Lichtabschluss im Vacuum auf. Durch doppelte Umsetzung der Alkaliphyllocyanate mit anorganischen oder organischen Basen erhielt Verfasser die unlöslichen oder schwer löslichen Phyllocyanate von Calcium, Magnesium, Baryum, Eisen, Aluminium, Zink, Cadmium, Kupfer, Strontium, Blei, Quecksilber, Silber, Chinin und Cinchonin, von denen mehrere sowohl vom industriellen wie vom pharmakologischen Gesichtspunkte aus interessant erscheinen.

Ueber die physiologische Bedeutung des Arsens im Pflanzenorganismus berichtet J. Stoklasa [2]). Eine wichtige Quelle, aus welcher sich Arsen im Boden, in dem Pflanzen- und somit auch im thierischen Organismus verbreitet, bildet das Superphosphat, dann folgen das Ammonium- und Kaliumsulfat aus den Spiritusbrennereien. Die Untersuchungen ergaben, dass die Toxicität des Arsentrioxyds sehr ausgiebig ist; schon ein Hunderttausendstel des Molekulargewichts in Grammen verursachte in 1000 cc Nährstoffmedium eine deutliche Störung im Pflanzenorganismus, während bei Arsenpentoxyd erst ein Tausendstel des Molekulargewichts eine bemerkbare Vergiftung herbeiführt. Die toxische Wirkung von As_2O_3 und As_2O_5 zeigt sich besonders bei Phanerogamen durch Störung der Chlorophyllthätigkeit. Es ist jedoch eine toxische

1) Chem. Ztg. 1898, 125. 2) Chemiker-Ztg. Repert. 1898, 22, 188.

Wirkung vom Superphosphat nicht zu befürchten. Die Untersuchungen des Verfassers ergaben, dass das Arsen in Superphosphaten zwar ungemein verbreitet ist, dasselbe aber in der Menge, in der es vorkommt, bei einem Maximalverbrauche von 500 kg Superphosphat auf 1 ha Feld im Pflanzenorganismus toxisch nicht wirken kann. Superphosphate enthalten nämlich 0,012 bis höchstens 0,26 % Arsen. Auf Grund von Kulturversuchen ergab sich mit aller Bestimmtheit, dass Superphosphat oder obige Sulfate erst dann schädlich auf die Vegetation einwirken, wenn sie mehr als 0,4 % Arsen in Form von arseniger Säure oder Arsensäure enthalten.

Einfluss verschiedener Substanzen und Einfluss des Sauerstoffs auf die Bildung von Chlorophyll. W. Palladine[1]) hat früher gezeigt, dass etiolirte Blätter, die von der Pflanze abgeschnitten sind, nur dann am Lichte grün werden, wenn sie Kohlenhydrate enthalten. Verf. hat nun Versuche angestellt, um zu ermitteln, ob abgeschnittene, etiolirte Blätter, die keine Kohlenhydrate mehr enthalten, wenn sie mit verschiedenen Substanzlösungen in Berührung gebracht werden, einen Einfluss der gelösten Substanz auf die Chlorophyllbildung erkennen lassen. Die Versuche wurden zumeist mit Vicia Faba und Phaseolus vulgaris ausgeführt. Um jede Spur von Kohlenhydraten bei den etiolirten Blättern zu entfernen, wurden dieselben 2 Tage lang auf ausgekochtem Wasser im Dunkeln aufbewahrt. Bei der Einwirkung der verschiedensten Lösungen auf derartig vorbereitete Blätter ergab sich Folgendes: Saccharose, Raffinose, Glukose, Fructose, Maltose, Glycerin, Galactose, Lactose und Dextrin begünstigen die Bildung von Chlorophyll. Ohne merkbaren Einfluss sind Inulin und Tyrosin, während Mannit, Dulcit, Asparagin, Harnstoff, Alkohol, Chlorammon und Chinasäure die Bildung von Chlorophyll verzögern oder vollständig verhindern. Bei den vorgenannten Versuchen machte Verf. die Beobachtung, dass, wenn ein Blatt in einer Lösung zu Boden fiel, es nicht grün wurde, während andere, die an der Oberfläche blieben, Chlorophyll bildeten. Verf. glaubt auf Grund weiterer Versuche über den Einfluss des Sauerstoffs auf die Chlorophyllbildung zu dem Schlusse berechtigt zu sein, dass, wenn Chlorophyll entstehen soll, es nothwendig ist, dass die pflanzlichen Gewebe mehr Sauerstoff empfangen, als sie zur Athmung bedürfen.

Den Einfluss der Düngung auf den Gehalt von Arzneipflanzen an wirksamen Bestandtheilen hat de Groot[2]) an Prunus Lauro-Cerasus erprobt. Er fand, dass der Blausäuregehalt der Blätter von mit Gartendüngesalz (14 % P_2O_5, 20 % Ka und 12 % N enthaltend) gedüngten Pflanzen etwa um 35 % und dass derjenige von mit Gartendüngesalz und Salpeter gedüngten etwa um 48 % höher war, als der Blausäuregehalt der Blätter eines nicht gedüngten Prunus Lauro-Cerasus. Verfasser ist der Meinung, dass auch in anderen starkwirkenden Arzneipflanzen durch entspre-

1) Comptes rend. CXXV, 827. 2) Pharm. Weekbl. 84, 47.

chende Düngung der Gehalt an wirksamen Stoffen erhöht werden könnte.

Ueber die Anfertigung von pflanzlichen makroskopischen Präparaten. Nach A. Bukowski [1]) breitet man in Wasser aufgeweichte Blätter, Blüthen etc. auf Glasplatten aus, bedeckt mit Filtrirpapier und einer zweiten beschwerten Glasplatte, bis sie trocken sind. Die getrockneten Objecte werden dann zwischen zwei Glasplatten in einem Gefässe nach einander mit 70 %igem Alkohol, absolutem Alkohol und Aether-Alkohol von ihren färbenden Extractivstoffen völlig befreit und darauf in eine 2 %ige Photoxylinlösung, die man auf eine gut gereinigte Glasplatte gegossen hat, leicht eingedrückt, bis das Photoxylin oberflächlich zu trocknen beginnt. Sobald die Photoxylinschicht nach 15 bis 20 Minuten noch elastisch erscheint, bringt man das Präparat mit der Glasplatte in das zur Aufbewahrung bestimmte Gefäss mit 60 %igem Alkohol, in welchem es sich jahrelang unverändert und durchsichtig erhält. Einige in den ersten Tagen auf dem Präparate erscheinende Bläschen kann man durch Aufstechen mit sehr feinen Nadeln unter Alkohol entfernen.

Zur Conservirung der natürlichen Farben von Pflanzen im Herbarium wird folgendes Verfahren nach Mittheilung des Patentbüreaus von H. & W. Pataky in Berlin neuerdings mit Erfolg angewandt. Man löst 1 Theil Salicylsäure in 600 Theilen Alkohol, erwärmt diese Lösung zum Sieden und zieht die Pflanzen langsam hindurch; dann schüttelt man sie ein wenig, um die flüssige Feuchtigkeit zu entfernen und trocknet sie darauf wie gewöhnlich unter Druck zwischen Löschblättern. Borsäure soll sich beinahe ebenso gut dazu eignen, wie Salicylsäure. Auch Oxalsäure soll zu dem angegebenen Zweck sehr praktisch sein [2]).

Verfahren, natürliche, getrocknete Pflanzen transparent zu machen. D. R.-P. 95968 von Hachenburg u. Co. in Berlin. Um getrocknete Pflanzen transparent zu machen, werden diese zunächst mit heissem Wasser zweckmässig unter Zusatz von etwas Alkali ausgelaugt, um die in den Pflanzenzellen enthaltenen Fett- und Schleimtheile in Lösung zu bringen. Darauf werden die Pflanzen einem Bleichprocesse in einer wässrigen, calciumfreien Lösung von unterchloriger Säure unterworfen und schliesslich gefärbt. Eine geeignete Bleichlösung erhält man z. B. durch Zersetzung einer Chlorkalklösung mit Oxalsäure, Malonsäure, Weinsäure und dergl. Zum Färben verwendet man selbstverständlich nur durchsichtige Farben, welche die Transparenz der Blätter nicht stören. Die so erhaltenen Präparate zeichnen sich durch ein besonders frisches und lebendiges Aussehen aus. (Das Auffärben der Pflanzen wird kaum in dem Maasse gelingen, dass dieselben ihr früheres Aussehen wieder erhalten, ist aber auch überflüssig, wenn man die transparenten Pflanzentheile neben den natürlichen in das Herbarium einlegt. Ref. der Pharm. Ztg.)

---

1) Chem. Ztg. 1898, Rep. 43. 2) Pharm. Ztg. 1898.

Die Anwendung der Milchsäure in der botanischen Microtechnik; von Fridolin Krasser[1]). Bisher wurde die Milchsäure in der botanischen Mikrotechnik hauptsächlich angewendet als schwach quellendes und lösendes Mittel in heissem Zustande, oder als fixirende Substanz in kalter Lösung. Verf. empfiehlt dieselbe als Beobachtungs- und Präparationsflüssigkeit für Stärkekörner und stärkereiche Gewebe, da sie bei gewöhnlicher Temperatur fast gar nicht quellend wirkt, wie z. B. Glycerin und Lactophenol. Er hat Stärkepräparate seit einem Jahre unverändert in Milchsäure conservirt. Als Verschlussmasse hat sich auf dem Wasserbade bis zur völligen Erhärtung eingedampfter venetianischer Terpentin bestens bewährt, der sehr leicht mittelst erhitzten Kupfer- oder Messingdrahtes aufgetragen werden kann. An Stelle von Kampher-Chloralhydrat lässt sich die Aethylidenmilchsäure ebenfalls anwenden, namentlich wenn in derselben Chloralhydrat bis zur Sättigung gelöst ist. Oelhaltige Gewebsfragmente sind dagegen in Milchsäure nicht zu untersuchen, weil sich dieselbe mit fetten Oelen nicht mischt.

Zum *mikrochemischen Nachweis von Schleim in Pflanzen* empfiehlt Kraemer[2]) die Lösung von Methylenblau in 95 %igem Weingeist (0,5 : 100 cc), mit welchem sich Schleim dauernd blau färbt. Das Reagens hat den Vortheil, dass es von entscheidendem Werthe ist, da nur einige verholzte Zellwandungen ausserdem die Farbe aufnehmen und dass es sich sowohl an trocknem als an frischem Material in Anwendung bringen lässt. Bringt man z. B. frische Blätter von Viola tricolor, die in allen blattartigen Theilen mit Ausnahme der Stamina eigenthümliche subepidermoidale Schleimzellen enthält, in eine Lösung von Methylenblau und Glycerin, so lassen sich in sehr kurzer Zeit die blaugefärbten Zellen erkennen. Derartige Präparate sind ausserordentlich haltbar, und die Färbung tritt nach einigen Wochen sogar stärker hervor als in den ersten Tagen. In der frischen Pulpa von Bananen lässt sich in dieser Weise das Vorhandensein einer Kette von Schleimzellen in den Phloëmzellen eines jeden Fibrovascularbündels nachweisen, die an die Gerbsäureröhren in den Eichen erinnern. Diese Zellen sind 4—6 Mal grösser als die stärkemehlführenden Parenchymzellen. Die Reaction weist nach, dass in jungen Wurzeln und Stämmen von Althaea officinalis die durch ihre Grösse von dem übrigen Parenchym differenzirten Schleimzellen keinen Schleim enthalten, dass aber später in dem Protoplasma und Kern eine körnige Schicht an der Innenseite der Wandung auftritt, die sich durch das Methylenblau als Schleim erweist. Die Zellwandung nimmt dann durch Ablagerung von Schleimlamellen allmählich unter Abnahme des Lumens und des Zellprotoplasmas zu. Wie die Wurzel von Althaea verhält sich auch die Innenrinde von Ulmus fulva. Auch in der Samenschale

---

1) Ztschr. des österr. Ap. Ver. 1898, S. 485. 2) Amer. Journ. of Pharm. 1898. June pag. 285; d. Pharm. Ztg, 1898, 576.

von Sinapis alba und Linum usitatissimum, sowie in dem Schleim secernirenden Drüsenzellen von Viola tricolor ist der Nachweis des Schleimes in dieser Weise leicht zu führen. In Bezug auf das Vorkommen von Schleim in officinellen Pflanzen giebt Kraemer folgende Uebersicht: Schleim des Zellinhaltes findet sich im Salep, im Rhizom von Agropyrum repens, in der Meerzwiebel, in Zwiebeln und Knoblauch, in Stiel, Blättern und in den meisten Blüthentheilen von Viola tricolor, in den Blüthenstielen von Hagenia abyssinica, in den Bananen und in Saftpflanzen, wie Aloë. Zellmembranschleim als secundäre Verdickung der Wandung tritt ausser bei Althaea officinalis, Ulmus fulva und den Senf- und Leinsamen noch in Zimmtrinden, in der Faulbaumrinde, in der Wurzelrinde von Sassafras variifolium Salisb., in den Blättern von Barosma betulina und B. crenulata, sowie in den Quittenkernen auf. Als Metamorphose der Zellwandungen erscheint Schleim bei Astragalus creticus u. a. (Zellen des Markes und der Markstrahlen), in verschiedenen Amygdalaceen (Parenchymzellen des Holzes und der Rinde), Acacia Senegal (verschiedene Zellen der Rinde) und im Chondrus crispus. Schleim producirende Drüsenzellen finden sich ausser bei Viola tricolor auch an den Blättern von Coffea arabica und Prunus avium.

Mikrochemischer Nachweis von Rohrzucker in pflanzlichen Geweben. Nach C. Hoffmeister [1]) lässt sich hierzu die Einwirkung des Hefe-Invertins auf Rohrzucker in folgender Weise verwerthen: Schnitte aus Pflanzentheilen, welche keinen reducirenden Zucker enthalten, lässt man auf dem Objectträger 2—3 Stunden in einem Tropfen concentrirter Invertinlösung liegen, bedeckt dieselben alsdann mit einem Tropfen Fehling'scher Lösung und erhitzt zum Sieden. Bei Anwesenheit von Rohrzucker noch in Spuren von 0,01 % scheidet sich reichlich rothes Kupferoxydul ab. Falls neben Rohrzucker viel Glykose zugegen ist, muss man letztere zunächst quantitativ mit Fehling'scher Lösung oxydiren, das Kupferoxydul entfernen und dann erst das Invertin einwirken lassen; doch ist der Nachweis in diesem Falle umständlicher und weniger scharf.

Bezüglich der mikroskopischen Prüfung von Drogenpulvern äussert sich W. Kinzel [2]) etwa dahin: Es ist oft als Uebelstand bei der mikroskopischen Prüfung von Drogenpulvern empfunden worden, dass Stärkemassen und Eiweissstoffe andere mehr kennzeichnende Elemente bedeckten. Um dies zu verhindern, wird sich folgende Methode zur Entfernung aller Inhaltsstoffe des Zellgewebes anwenden lassen: „5,0 g des betreffenden Pflanzenpulvers werden mit 200 cc 1,5 %iger Schwefelsäure 2 Stunden auf dem Dampfbade behandelt; der Auszug wird mittelst Colatorium entfernt, und nach Auswaschen der Säure folgt eine zweistündige Behandlung mit 1,5 %iger Natronlauge auf dem Dampfbade, nachher abermaliges Coliren, Auswaschen mit Wasser, dann mit

1) Chem.-Ztg. 1898, 160. 2) Ber. d. D. Pharm. Ges. 1898, 4.

Alkohol und halbstündiges Ausziehen mit Aether in dem zuerst benutzten Becherglase. Der verbleibende Rückstand dient direct zur mikroskopischen Controle. Die zurückbleibenden Cellulosetheile liefern äusserst klare, wohl gekennzeichnete Bilder. Selten genügt die angegebene Säure oder Laugenmenge nicht, dann wird noch einmal behandelt, doch nicht mit stärkeren Flüssigkeiten.“ Diese Methode hat Kinzel mit besonderem Erfolge bei der Prüfung von Futterstoffen und dergl. angewendet. Er glaubt aber, dass dieselbe sich recht gut auch für pharmaceutische Zwecke nutzbar machen lasse.

Zur Diagnose pflanzlicher Substanzen hat R. H. True[1]) folgenden Schlüssel ausgearbeitet, welcher auf der mikrochemischen Färbung von Querschnitten beruht.

Zinkchlorid.
  Farbe rot.
    Zellinhalt . . . . Gerbstoff.
    Zellwände . . . . Lignin.
  Farbe bräunlich.
    Zellinhalt . . . . Protoplasma u. Proteïde.
  Farbe blau.
    Amorphe Massen . . . . Pflanzenschleim.
    Granulirter Zellinhalt . . . . . . Stärke.
  Farbe violett.
    Zellwände . . . . Cellulose.
    Zellinhalt . . . . Gerbstoff.
  Farbe gelb.
Phloroglucin-Salzsäure.
  Zellwände rosa . . . . Lignin.
  Keine Farbreaction.
    Zellwände dünn . . . . Suberin.
    Zellwände verdickt
      Mit Jod und Schwefelsäure blau . Pflanzenschleim.
      „ „ „ „ gelblich oder bräunlich . . . Proteïde und Protoplasma.
Keine Farbreaction.
  Trommers Reagens.
    Orangenbrauner Niederschlag . . . Dextrose.
    Violette Farbe, kein Niederschlag . . Rohrzucker.
    Keine Reaction.
    Alkana-Tinctur.
      Zellinhalt rot . . . . Harze.
      Keine merkliche Reaction.
        Krystallinische Körper.
          Runde Krystallmassen . . Inulin.
          Ausgebildete Krystalle.

1) Zeitschr. d. allg. österr Ap. Ver. 1898, No. 1—3.

Mit Salzsäure nicht auf-
aufbrausend.
Mit Silbernitrat behandelt.
Farbe gelb . . . . Calciumphosphat.
Farbe nicht gelb . . Calciumoxalat.
Mit Salzsäure aufbrausend Calciumcarbonat.
In Salzsäure unlöslich . Gips.
Keine krystallinische Körper.
Löslich in absol. Alkohol Aetherische Oele.
Unlöslich „ „ „
Löslich in Aether . . Fette Oele.
Unlöslich „ „ . .
Mit Asche verbrennend Gummi.
Mit Kieselskelett ver-
brennend Kieselsäure.

Ausser diesem Schlüssel werden noch besondere generelle Reactionen der einzelnen Körpergruppen angeführt.

Die Anwendung der *Röntgenstrahlen zur Entdeckung von Verfälschung von Drogen* hat zuerst Wolff bei Moschusbeuteln versucht. In der neuesten Zeit hat Tschirch [1]) bei Opium das Vorhandensein von Bleikugeln damit constatirt. In einer Probe fand sich nur eine grosse Bleikugel, während die andere mit kleinen Bleikugeln durchsetzt war.

Ueber die Beziehungen des Asche- bezw. Kaliumcarbonatgehaltes vegetabilischer Pulver zu ihrem Feinheitsgrad; von Karl Dieterich [2]). Bei der Bestimmung des Aschen- bezw. des Kaliumcarbonatgehaltes und des Feinheitsgrades von Pflanzenpulvern wurden gewisse Beziehungen beobachtet, die den Verfasser zu eingehenderen Studien in dieser Richtung veranlassten. Die Versuche wurden zunächst mit Sennesblätterpulvern angestellt, dann aber auch auf andere Pflanzenpulver (Fol. Menthae piperit., Herb. Meliloti, Fol. Digitalis, Herb. Belladonnae, Herb. Hyoscyami, Rad. Althaeae, Rad. Rhei, Rad. Liquiritiae) ausgedehnt. Zur Herstellung der Pulver von verschiedenen Feinheitsgraden schlug der Verfasser drei verschiedene Wege ein: 1. Die Droge wurde eine gewisse Zeit pulverisirt, dann das feinste Pulver (00) abgesiebt, dann 0, dann No. 1, 2, 3 u. s. w. 2. Durch kürzere oder längeres Pulverisiren wurden unter jedesmaliger Verwendung neuer Droge die einzelnen Nummern ungesiebt hergestellt; dann wurden, beim gröbsten Pulver beginnend, die darunter gelegenen Nummern abgesiebt. 3. Es wurden durch entsprechende Dauer der Pulverisirung unter jedesmaliger Verwendung frischer Droge und darauffolgendes Sieben die relativ reinen Nummern hergestellt in der Weise, dass beim gröbsten oder feinsten Pulver mit dem Sieben angefangen wurde. Das Endproduct erhielt dann wohl gewisse Mengen der darunter liegenden

1) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 1898, No. 21.
2) Apoth.-Ztg. 1898, No. 82.

Nummern, nicht aber die gröberen, darüber liegenden. 4. Von Sieben wurden neun verschiedene Nummern benutzt: das gröbste enthielt auf 1 cm Länge 8 Maschen, das feinste 65 Maschen. Die Aschebestimmung wurde in mindestens 10 g des im Exsiccator getrockneten Pulvers ausgeführt. Aus den mit den drei Pulverisirungsmethoden bei Fol. Sennae gewonnenen Zahlen lässt sich folgern, dass mit dem Feinheitsgrade des Pulvers auch der Aschegehalt stetig steigt, während der Gehalt an Kaliumcarbonat sowohl in 100 Theilen der Pflanze, als auch in 100 Theilen Asche stetig abnimmt. Bei der Herstellung der übrigen, oben genannten Pflanzenpulver wurde ausschliesslich nach Verfahren III gearbeitet, weil dasselbe als das für die Praxis empfehlenswertheste und rationellste erscheint. Aus den vom Verfasser aufgestellten Tabellen über den Aschen- und Kaliumcarbonatgehalt der einzelnen Pulversorten geht hervor, dass ebenso wie bei dem Sennesblätterpulver im allgemeinen bei fast allen Pflanzenpulvern mit dem Feinheitsgrade der Aschegehalt zunimmt, während der Kaliumcarbonatgehalt eine Abnahme erleidet. Ausnahmen von dieser allgemeinen Regel machten die Pulver von Herba Conii, Hyoscyami und Meliloti. Worauf diese Verschiedenheiten zurückzuführen sind, sollen weitere Untersuchungen lehren. Die Zunahme des Aschegehaltes mit der Feinheit des Pulvers findet in dem Umstande eine Erklärung, dass die Rippentheile, sowie die organischen festen Bestandtheile der betreffenden Pflanze am schwersten pulverisirbar sind und daher zuletzt in das feine Pulver übergehen. Dies ist auch dann der Fall, wenn Rippenstücke und Stengeltheile nach Vorschrift des D. A.-B. vorher ausgelesen sind. Dass der Kaliumcarbonatgehalt mit dem Feinheitsgrade der Pulver abnimmt, soll daraus erklärt werden, dass die schwer pulverisirbaren Bestandtheile an Stelle des Kaliumcarbonats andere Verbindungen, von denen die Silikate besonders hervorgehoben werden, enthalten. Die fleischigen Theile der Pflanze, welche am leichtesten pulverisirbar sind, liefern bei der Veraschung hauptsächlich Kaliumcarbonat. Durch specielle Versuche wurde festgestellt, dass bei der Herstellung grober Pulver und der damit verbundenen kurzen Dauer des Pulverisirens hauptsächlich die viel Kaliumcarbonat liefernden und an Kieselsäure armen Bestandtheile zuerst, die wenig Kaliumcarbonat liefernden und an Kieselsäure reichen Bestandtheile zuletzt in die feinsten Pulver übergehen. Eine mechanische Zufuhr von Kieselsäure — von Mühlsteinen u. dergl. — war bei den Versuchen des Verfassers ausgeschlossen, da die Zerkleinerung in Mühlen mit eisernen Kugeln vorgenommen wurde. Aus diesen Untersuchungen zieht der Verfasser den Schluss, dass die Verwendung von Pulvern in der Pharmacie keinesfalls einwandfrei genannt werden kann. Wäre nämlich ein feines Pulver dem groben Pulver ebenbürtig, oder könnten diese Pulver, seien sie grob oder fein, die Pflanze, aus der sie hergestellt sind, selbst ersetzen, so müssten sie unter allen Umständen dieselben Bestandtheile, denselben Aschegehalt,

denselben Kaliumcarbonat besitzen, wie die noch unzerkleinerte Pflanze.

Ueber Fälschung von Viehpulvern wird im Bull. scientif. et commerc. 1898, No. 6 berichtet und mitgetheilt, dass ein Enzianpulver des Handels, dass einen Extractgehalt von 33—37 % aufweisen soll, nur ca. 19 % Extract lieferte. Ohne Zweifel handelte es sich hier um eine vor dem Pulverisiren extrahirte und wieder getrocknete Wurzel. Es wird hierbei bemerkt, dass Wurzeln, welche noch ihren normalen Gehalt an wirksamer Substanz besitzen, dem Zerkleinern in der Regel einen bedeutend grösseren Widerstand leisten, als Wurzeln, welche durch Extraction eines Theils ihrer natürlichen Bestandtheile beraubt sind. Während letztere in einem einzigen Gange durch die Mühle den genügenden Feinheitsgrad annehmen, sind bei nicht extrahirten Wurzeln meist mehrere Wiederholungen des Verfahrens nöthig. Dem Fabrikanten gewährt das Ausziehen der rohen Droge daher auch den Vortheil, das die Arbeit des Pulverisirens dadurch wesentlich gekürzt wird. Das genannte Journal schlägt daher vor, beim Einkauf von Drogenpulvern auf die Preisdifferenz zwischen ganzer und pulverisirter Droge zu achten, auffallend hell aussehende, schwach riechende und schmeckende und beim Zerreiben zwischen den Fingern sich äusserst zart anfühlende Pulver zu verwerfen und, wenn möglich, eine Extractbestimmung zu machen.

Die Darstellung und Reinigung officineller Harze und harzartiger Producte, wie Resina Jalapae, Res. Scammonii, Podophyllin u. s. w. geschieht nach T. Hahn [1]) mit Vortheil mittelst Aceton an Stelle von Alkohol. Er erzielte meist grössere Ausbeute und tadellose Präparate, die in Alkohol vollkommen löslich waren, während sich umgekehrt die mittelst Weingeist hergestellten Producte in Aceton ohne Rückstand lösten.

Zusammenstellung und kritisch geordnete Darstellung der bis jetzt vorhandenen Arbeiten über die chemische Charakteristik folgender Harze: Kopal, Sandarak, Mastix, Elemi, Guajak, Drachenblut, Gummilack, Dammar; von Max Kühn [2]).

Aus den Helfenberger Annalen 1897; herausgegeben von Karl Dieterich:

Ueber Maracaïbo-Copaivabalsam D. A. III. Ausser den quantitativen Bestimmungen [3]) stelle man noch das specifische Gewicht des Balsams fest. Verf. würde einen Copaivabalsam D. A. III. Maracaïbo als brauchbar bezeichnen und als solchen identificiren, wenn derselbe — abgerundet — folgenden Grundzahlen entspricht: Spec. Gew. 0,9800—0,9900, S. Z. 75,0—85,0, E. Z. 3,0—6,0, V. Z. 80,0—90,0. Das vom Arzneibuch festgestellte spec. Gew. von 0,96—0,99 muss als zu weit begrenzt bezeichnet werden. Es verändern die Verfälschungen den normalen Balsam in folgender Weise: 1. Gurjunbalsam: erhöht spec. Gew.; drückt S. Z.

1) Am. Journ. Pharm. 1898, 1. 2) Apoth.-Ztg. 1898, Seite 347, 357, 361, 372, 381, 390, 401, 421. 430. 3) s. Jahresber. 1897, S. 11.

herab; erhöht V. Z.; erhöht E. Z. 2. Olivenöl: drückt spec. Gew. herab; drückt S. Z. herab; erhöht E. Z. und V. Z. sehr. 3. Sassafrasöl: erhöht spec. Gew.; drückt S. Z. herab; drückt V. Z. herab; E. Z. fast unverändert. 4. Terpentinöl: drückt spec. Gew. herab; drückt S. Z. herab; drückt V. Z. herab; erhöht E. Z. stark. 5. Terpentin (venet): erhöht spec. Gew.; erhöht S. Z.; erhöht V. Z.; E. Z. fast unverändert. 6. Colophonium: erhöht spec. Gew. stark; erhöht S. Z. stark; E. Z. und V. Z. lassen keinen maassgebenden Schluss zu. 7. Paraffin, flüssig: drückt spec. Gew. herab; drückt S. Z. herab; erhöht E. Z.; V. Z. fast normal. 8. Ricinusöl: drückt spec. Gew. herab; drückt S. Z. herab; erhöht E. Z. und V. Z. wie bei Olivenöl (No. 2) sehr stark. 9. Verharzter alter Balsam: S. Z. sehr erhöht; spec. Gew. und V. Z. sehr erhöht, ähnlich wie bei Colophonium (No. 6).

Ueber *Para-Copaivabalsam*. Bestimmung der Säurezahl. 1 g Para-Copaivabalsam löst man in 30 cc starkem Alkohol und titrirt unter Benutzung von Phenolphthaleïn mit n/2 alkohol. Kalilauge bis zur Rothfärbung. Die Anzahl der verbrauchten cc KOH mit 28 multiplicirt, giebt die Säurezahl.

Bestimmung der Verseifungszahl. 1 g Para-Copaivabalsam übergiesst man in einer Glasstöpselflasche mit 200 cc n/2 alkoholischer Kalilauge und 50 cc Benzin (Siedep. 60—70°). Man lässt wohlverschlossen 24 Stunden in Zimmertemperatur stehen und titrirt dann unter Verdünnung mit starkem Alkohol — nicht mit Wasser — mit n/2 H_2SO_4 und Phenolphthaleïn zurück. Die Anzahl der gebundenen cc KOH mit 28 multiplicirt, ergiebt die Verseifungszahl.

Verf. glaubt für Para-Copaivabalsam ungefähr folgende — abgerundete Grenzzahlen zur Beurteilung aufstellen zu können: Spec. Gew. 0,95—0,97, S. Z. 30,0—60,0, E. Z. 2,0—8,0, V. Z. 30,0—65,0.

Gurjunbalsam. Verf. würde folgende Grenzzahlen vorschlagen: Spec. Gew. 0,955—0,965, S. Z. 5,0—10,0, E. Z. 1,0—10,0, V. Z. 10,0—20,0.

Perubalsam. Die Prüfungen der naturellen und reinen Balsame nach dem Verfahren des D. A. III haben ergeben, dass ein Balsam, nach dem D. A. III geprüft und allen Anforderungen desselben entsprechend, noch längst nicht als rein zu bezeichnen ist; der Grund hierfür ist darin zu suchen, dass bei der Ausarbeitung der Prüfungsmethoden für das D. A. III nur lauter verfälschte Handelsbalsame, aber kein wirklich reiner Balsam zu Grunde gelegt wurde. Ein wirklich dem Baum direct entnommener — unverfälschter Balsam ist sehr schwer zu erlangen, da nur wenige Händler sämmtliche Balsame zusammenkaufen und an einem Orte zusammenfliessen lassen — verhält sich gänzlich anders, wie das D. A. III angiebt. Folgende Prüfungen im Arzneibuch, die für reine Balsame charakteristisch sein sollen, sind nach Dieterich durchaus unzutreffend: I. Werden 2 Theile Perubalsam auf dem Wasserbade mit 1 Theil Kalihydrat zusammengerieben,

so darf die Mischung nicht erhärten und nicht Fettgeruch abgeben: Wirklich reiner Perubalsam, wie naturelle Balsame beweisen, wird bei dieser Prüfung völlig hart. Es erklärt sich das daraus, dass alle Handelsbalsame, wie dem Verf. sein Gewährsmann mittheilte, mit einem gegen Säuren indifferenten Oel verfälscht werden (wahrscheinlich Paraffinöl); setzt man dem ganz reinen Balsam etwas Paraffinöl zu, so bleibt er schmierig, wenn obige Reaction angestellt wird. II. Reibt man 10 Tropfen Perubalsam mit 20 Tropfen Schwefelsäure zusammen, so muss eine zähe Masse entstehen, die, nach einigen Minuten mit kaltem Wasser übergossen, auf der Oberfläche violett gefärbt erscheint und sich nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser zerbröckeln lässt: Wirklich reiner Perubalsam giebt selbst nach stundenlangem Auswaschen mit eiskaltem Wasser keine bröckliche, sondern eine zähe, fast schmierige Masse. III. Werden 2 g Perubalsam mit 8 g Petroleumbenzin kräftig durchgeschüttelt und das Filtrat auf dem Wasserbade von dem Petrolbenzin vollständig befreit, so muss der erkaltete Rückstand durch einige Tropfen rohe Salpetersäure von 1,38 spec. Gew. rein gelb gefärbt erscheinen: Wirklich reiner Perubalsam giebt mit Salpetersäure nach vorhergegangener obiger Behandlung eine schöne blaugrüne Färbung, die erst beim Erhitzen verschwindet und in gelb übergeht. Also das, was hier Copaivabalsam (ostindischen) anzeigen soll, ist gerade für reinen Balsam charakteristisch. Als quantitative Prüfungsvorschrift für das D. A. III wird folgende Fassung vorgeschlagen: Der durch Anschwellen der Rinde der Toluifera Pereirae gewonnene Balsam, dunkelbraune, in dünner Schicht klare, nicht fadenziehende Flüssigkeit von angenehmem Geruche und scharf kratzendem, bitterlichem Geschmacke. An der Luft trocknet der Balsam nicht ein; bestreicht man zwei glatte Korkscheiben mit demselben und presst diese aufeinander, so dürfen diese beiden Scheiben wohl aufeinander haften, ein völliges Festwerden der Klebschicht darf jedoch nach längerem Liegen in Zimmertemperatur nicht stattfinden. Spec. Gew. 1,135—1,145 Löst man genau 1 g des Balsams in 200 cc starkem Alkohol und titrirt unter Zusatz von einigen Tropfen Phenolphthaleïn so lange mit alkoholischer Zehntel-Normal-Kalilauge, bis sich die ausgeschiedenen Flocken sofort und rasch absetzen und die überstehende Flüssigkeit wirklich dunkelroth gefärbt erscheint, so sollen hierzu nur zwischen 10 bis 15 cc Lauge verbraucht werden. Wägt man genau 1 g Perubalsam in eine Glasstöpselflasche von 1 Liter Inhalt, setzt 50 cc Petrolbenzin (spec. Gew. 0,700 bei 15° C.) und 50 cc alkoholische n/2 Kalilauge zu und lässt gut verschlossen 24 Stunden in Zimmertemperatur stehen, so soll beim Verdünnen dieser Flüssigkeit mit 300 cc Wasser zur Lösung der ausgeschiedenen Harzseife bei der Rücktitration mit n/2 Schwefelsäure und Phenolphthaleïn 40,3 bis 41,5 cc Schwefelsäure, entsprechend 8,5—9,7 cc gebundener Kalilauge verbraucht werden. Man erwärmt 1 g Perubalsam mit Aether und zieht auf einem kleinen gewogenen Filter mit Aether

bis zur Erschöpfung aus; das ätherische Filtrat schüttelt man im Scheidetrichter einmal mit 20 cc einer 2 %igen Natronlauge aus. Die alkalische Lösung des Harzesters wird mit Salzsäure gefällt, das gefällte Harz chlorfrei gewaschen und bei 80° im Trockenschrank getrocknet. Es sollen sich nicht mehr als höchstens 28 % Harzester ergeben. Die ätherische Cinnameïnlösung überlässt man der Selbstverdunstung und stellt, wenn kein Aether mehr wahrzunehmen ist, 12 Stunden in den Exsiccator und wägt das erste Mal; nach nochmaligem 12stündigem Stehen im Exsiccator wägt man das zweite Mal. Das Mittel beider Wägungen ergebe nicht unter 65 % Cinnameïn und aromatische Stoffe.

Copaivabalsam. Es wird folgende Fassung für das D. A. III gegeben: Der Balsam südamerikanischer Copaïfera-Arten, vorzüglich der Copaïfera officinalis und Copaïfera guianensis. Klare, gelbbräunliche, garnicht oder nur schwach fluorescirende Flüssigkeit von eigenthümlich aromatischem Geruch und anhaltend scharfem und bitterlichem Geschmack. Spec. Gew. 0,980—0,990. Löst man 1 g Balsam in 50 cc starkem Alkohol und titrirt unter Zusatz von Phenolphthaleïn mit n/2 alkoholischer Kalilauge bis zur Rothfärbung, so sollen hierzu zwischen 2,7 und 3,0 cc Kalilauge verbraucht werden. Uebergiesst man weiterhin noch 1 g Copaivabalsam in einer Glasstöpselflasche von 1 Liter Inhalt mit 20 cc n/2 alkoholischer Kalilauge, 50 cc Benzin vom spec. Gew. 0,700 und lässt wohlverschlossen in Zimmertemperatur 24 Stunden stehen, so sollen nach dem Verdünnen mit Alkohol zur Zurücktitration mit n/2 Schwefelsäure und Phenolphthaleïn zwischen 16,75 und 17,0 cc n/2 Schwefelsäure, entsprechend 3,0—3,25 cc gebundener Kalilauge verbraucht werden.

Sumatra-Benzoe. Säurezahl. 1 g Sumatrabenzoe, die einer grösseren Menge der möglichst fein zerriebenen Droge als Durchschnittsmuster entnommen wurde, bringt man in ein Kölbchen und fügt 10 cc n/2 alkoholische Lauge und 50 cc starken Alkohol hinzu. Man lässt genau 5 Minuten — nicht länger — stehen und titrirt mit n/2 Schwefelsäure und mit Phenolphthaleïn bis zur Gelbfärbung d. h. solange zurück, bis ein einfallender Tropfen Indicator nicht mehr roth gefärbt wird und bis sich die ausgeschiedenen Salze schnell und vollständig absetzen. Die überstehende Flüssigkeit muss rein gelb gefärbt sein. Durch Multiplication der gebundenen cc Lauge mit 28 erhält man die Säurezahl. Verseifungszahl. 1 g Sumatrabenzoe, die einer grösseren Menge der möglichst fein zerriebenen Droge als Durchschnittsmuster entnommen wurde, bringt man in eine Glasstöpselflasche von 1 Liter Inhalt und übergiesst mit 20 cc n/2 alkolischer Kalilauge und mit 50 cc Benzin. Man lässt wohlverschlossen 24 Stunden in Zimmertemperatur stehen und titrirt dann nach Verdünnen mit Alkohol mit n/2 Schwefelsäure und Phenolphthaleïn zurück. Die Anzahl der gebundenen cc KOH mit 28 multiplicirt, giebt die Verseifungszahl. Die Esterzahl erhält man durch Subtraction

der Säure- von der Verseifungszahl. Für die verschiedenen Sorten werden folgende Grenzwerte aufgestellt:

	% Asche	S. Z.	E. Z.	V. Z.
Sumatra-Benzoe	0,368—1,829	103,60—132,30	65,80—128,20	184,80—231,70
Penang-Benzoe	0,380—0,773	121,80—137,20	87,50— 91,70	210,0 —226,80
Palang-Benzoe	1,070	121,80—124,60	79,80— 81,20	201,60—205,80
Palembang-Benzoe	1,101—4,023	113,40—130,90	84,0 — 91,0	198,0 —219,80

Bei der Werthbestimmung von Sumatra-Benzoe sind folgende Anforderungen zu stellen: 1. Aeussere Beschaffenheit: möglichst wenig Verunreinigungen, 2. in starkem Alkohol löslicher Antheil: mindestens 70 %, 3. Asche: nicht über 1,5 %, 4. Säurezahl: 100 bis 130, 5. Esterzahl: 65—120, 6. Verseifungszahl 180—230.

Siam-Benzoe. Verf. stellt für die Werthbestimmung der Siambenzoe folgende Puncte und Anforderungen als maassgebend auf: 1. Asche: 0,028—1,5 %, 2. Löslichkeit in Alkohol: soll bis auf geringe pflanzliche Rückstände löslich sein, im höchsten Fall sind 5 % Rückstand zulässig, 3. Säurezahl: 140—170. 4. Esterzahl: 50—75, 5. Verseifungszahl: 220—240.

Kopal. Säurezahl: 1 g fein zerriebenen Zanzibar-Kopal übergiesst man in einer Glasstöpselflasche mit 25 cc Benzin, 25 cc Aether und mit 20 cc alkoholischer n/2 Kalilauge. Man lässt wohlverschlossen 24 Stunden in Zimmertemperatur stehen und titrirt dann ohne Wasserzusatz mit n/2 Schwefelsäure und Phenolphthaleïn zurück. Dieterich erhielt so Säurezahlen von 60—65.

Ueber Kopal und Kopallacke von A. Zucker[1]). Die Abstammung mancher Handelskopale ist noch unsicher. Im Handel unterscheidet man harte und weiche Kopale; die ersteren, von Caesalpinaceen stammend, sind meist recentfossil, während die weichen Sorten von Hymenaea Curbaril abstammen. Die harten Kopale dürfen, wenn man sie mit kochendem Wasser übergiesst und 1/2 Stunde zugedeckt stehen lässt, sich nicht verändern dagegen erscheinen die weichen, vorher durchsichtigen Kopale milchig getrübt und von weicher Beschaffenheit. Man zählt zu den harten Kopalen folgende: Zanzibarkopal (auch ostindischer oder Bombaykopal genannt), die härteste, beste und theuerste Sorte, dann den Sierra Leonekopal (Kugelkopal), Benguelakopal (aus Süd-Guinea) und Angolakopal. Den weichen Kopalen werden zugetheit der Accrakopal, Manilakopal (von der Westküste Afrikas und aus Süd-Amerika) und Kowriekopal, welcher in den Wäldern Neu-Seelands zuweilen in Stücken von 75 kg Schwere gegraben wird und von Dammara australis stammt. Die Kopale sind in Wasser und fetten Oelen unlöslich, in Weingeist, Aether und ätherischen Oelen nur theilweise löslich. Die Schmelzung der Kopale wird am besten im Bleibade (Schmelzp. des Bleies 334° C.) vorgenommen, wobei zwischen 340 und 360° Wasser, brenzliches Oel und eine nicht krystallisirbare brenzliche Säure entweichen und ein gelblich bis braun gefärbtes, in fetten Oelen und

1) Pharm. Ztg. 1898, 848.

Firnissen lösliches Harz zurückbleibt; aus letzterem werden die werthvollen Kopallacke hergestellt. Bei der Lackbereitung gehen etwa 25 % des verarbeiteten Kopals verloren. Als Ersatz der Kopale gelten die sog. Esterharze.

Ueber Esterharze und Esterlacke; von A. Zucker [1]).

Arzneibuchtexte zur Prüfung von Ammoniacum, Asa foetida, Balsamum tolutanum, Benzoe, Colophonium, Dammar, Euphorbium, Galbanum, Styrax und Terebinthina hat K. Dieterich als Ergänzung und Zusammenfassung seiner bekannten zahlreichen Arbeiten über die Chemie der Balsame und Harze in Vorschlag gebracht [2]).

Zur Untersuchung von Harzen, Balsamen und ähnlichen Drogen wendet Gregor [3]) die Bestimmung der Methylzahl an, d. h. derjenigen Zahl, welche angiebt, wieviel Milligramme Methyl 1 g der Substanz beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure abspaltet. Dabei wird Aethyl, eventuell auch noch Propyl und Isopropyl durch die äquivalente Menge Methyl ersetzt gedacht, was daraus hervorgeht, dass die nach dem Zeïsel'schen Verfahren gewonnene Jodsilbermenge in allen Fällen auf Methyl umgerechnet wird. Dieses Zeisel'sche Verfahren beruht auf dem Princip, dass siedende Jodwasserstoffsäure Alkylgruppen aus Substanzen, welche dieselben durch Vermittelung von Sauerstoff gebunden enthalten, in Form von Alkyljodiden quantitativ abspaltet, welch letztere sich mit Silbernitrat in alkoholischer Lösung unter Bildung von Jodsilber umsetzen. Das Gewicht des Jodsilbers ist nun das Maass für die Menge des entstandenen Methyljodids und, da dieses durch die Jodwasserstoffsäure nur aus den vorhandenen Methoxylen gebildet werden kann, auch das Maass für den Methoxylgehalt der Probesubstanz. Gregori hat die Zeisel'sche Methode insofern umgeändert, als er das Jod volumetrisch nach Volhard bestimmt und aus der Menge der verbrauchten cc Silbernitratlösung direct die Methylzahl berechnet. An Methylzahlen wurden folgende erhalten: Oraroba 19,2 und 22,2, Guarana 1, Lactucarium 1, Lupulin 1, Apium 19,4—24, Fol. Digitalis 4,5—4,9, Fol. Belladonnae 4,6, Cort. Chinae rubr. 8,8, Cort. Chinae Calis. 14,2, Cort. Chinae fusc. 14,4, Cort. Cinnamom. chin. 11,5, Cort. Cinnamom. ceyl. 15,7, Rad. Ipecacuanh. 7,5—7,9, Rad. Rhei chin. 5,2—5,7, Rad. Senegae 14,7—15, Aloë 4,2, Ammoniacum 8,6—9, Asa foetida 11,9 und 6,9, Benzoe Siam 43,4, Drachenblut 27,6, Galbanum 3,7, Myrrha 13,5, Guajacum 73,8, Olibanum 6,4, Perubalsam 16,7—22,6, Tolubalsam 41,6—41,7.

Zur Prüfung von Benzoe und Guajakharz lieferte Evans [4]) einen Beitrag, indem er eine Anzahl von Mustern der Harze auf den Procentgehalt des in Alkohol Unlöslichen und den Aschengehalt dieses Rückstandes untersuchte. Es zeigten:

---

1) Pharm. Ztg. 1898, 472. 2) Pharm. C.-H. 1898, No. 19, 20 u. 21. 3) Oesterr. Chem.-Ztg. 1898, 8 und 9. 4) Pharm. Journ. 1898, No. 1457.

	Unlösliches	Asche des Unlöslichen
Sumatra-Benzoe (prima)	8,54 %	4,8 %
„ „ „	10,25 „	4,2 „
„ „ „	9,45 „	4,9 „
„ „ „	7,13 „	3,9 „
„ „ (secunda)	10,67 „	6,1 „
„ „ „	10,16 „	5,4 „
Siam-Benzoe (prima)	1,30 „	20,1 „
„ „ Handelsmuster	2,48 „	11,9 „
Penang-Benzoe	6,17 „	6,6 „

Die Handelsmuster von Benzoe enthalten hiernach ziemlich erhebliche Mengen von fremder Substanz, die aus Rindenstückchen etc. besteht. Es sollte von den Pharmakopöen ein Maximalgehalt an Unlöslichem festgesetzt werden. — Guajak gab folgende Zahlen:

	Unlösliches.	Asche des Unlöslichen
Harz in Blöcken (prima)	2,99	56,2
„ „ „ „	7,66	18,0
„ „ „ „	7,89	23,1
„ „ „ „	10,00	18,7
„ „ Thränen „	1,54	11,5
„ „ „ (secunda)	9,00	20,2

Die Carbonylzahl der Harze bestimmt M. Kitt [1]) auf folgende Weise: Die zu untersuchende Substanz wird mit essigsaurem Natron und einer genau gemessenen Menge salzsauren Phenylhydrazins in verdünnter alkoholischer Lösung erwärmt, wobei sie mit dem Hydrazinsalz unter Bildung eines Hydrazons reagirt. Die bei der Reaction nicht betheiligte, im Ueberschusse befindliche Menge des Hydrazinsalzes wird zurückgemessen, indem man durch Oxydation mit heisser Fehling'scher Lösung den Stickstoff des überschüssig vorhandenen Hydrazinsalzes abspaltet und im Messrohre auffängt. Ein blinder Versuch mit der bei den Versuchen jeweils zugesetzten Menge von salzsaurem Phenylhydrazin dient zur Feststellung des Titers desselben, und die Differenz der beiden Stickstoffvolumina ergiebt den Stickstoffgehalt des an der Reaction betheiligten Hydrazinsalzes. Die Carbonylzahl, d. i. die Procente Carbonylsauerstoff der angewendeten Substanz, wird dann aus einer hier nicht weiter zu erörternden Formel berechnet.

Von *Kino* handelte ein Artikel eines anonymen Verfassers [2]), welcher in Madras viele Erfahrungen über das Einsammeln und Präpariren der Droge gesammelt hat. Die Notizen sind um so bemerkenswerther, als das officinelle Kino heute kaum noch zu erhalten ist und wahrscheinlich durch andere Sorten wird ersetzt werden müssen. Der Verf. bespricht kurz die Kinosorten von *Pterocarpus erinaceus*, (westafrikan. Kino), von *Butea frondosa*, (bengalisches Kino), von *Eucalyptus*-Arten, (australisches Kino), und geht dann zu dem Kino von *Pterocarpus Marsupium*, dem sogen. „echten" oder „indischen Kino" über, dessen Stammpflanze, ein hoher Baum, in Indien weit verbreitet ist und ein ausgezeichnetes Bauholz liefert. Das Holz enthält ätherisches Oel. Die Blätter liefern Futter. Der Saft, das Kino, wird durch Einschnitte in

1) Chem.-Ztg. 1898, No. 36. 2) Chem. and Drugg. 1898, No. 932.

den Stamm gewonnen; die grösste Menge kommt aus den Gouvernementswäldern in Wynaad (Süd-Malabar). In Anjurakandy, einer Factorei am Fusse der Ghauts, soll das erste Handelskino präparirt worden sein. Nach verschiedenen Angaben soll das Gummi ohne Anwendung künstlicher Wärme hergestellt werden, in letzten Jahren ist es jedoch aus noch unbekannten Gründen in den Wäldern gekocht und in halbflüssigem Zustande nach der Ebene gebracht worden, wo es in dieser Form einer sehr langen Zeit bedarf, um zu trocknen. Im getrockneten Zustande besteht Malabar-Kino aus schwarz-rothen, brüchigen eckigen, selten mehr als erbsengrossen Stücken, die leicht in kleinere, granatroth durchschimmernde zerbrechen. Sie sinken in kaltem Wasser unter, sind darin beim Agitiren zum Theil löslich und geben eine adstringirende Lösung, die einen flockigen Bodensatz fallen lässt, der sich beim Erwärmen löst und beim Abkühlen in noch voluminöserer Form wieder ausscheidet. Die Droge wird zu medicinischen Zwecken, zum Bearbeiten von Wein und zum Gerben und Färben benutzt. Die Rinde besitzt einen bräunlich-rothen Farbstoff, welcher auf Seide und Baumwolle schöne rothe Töne erzeugt. Ende October 1897 kam auf den Londoner Markt ein sogen. „feines, körniges Cochin-Kino", das aber wahrscheinlich einen anderen Ursprung hat, als Cochin. In manchen Gouvernementswäldern ist das Gummi nie gesammelt worden, in anderen geschieht dies durch die Forstbeamten, in anderen wird das Recht zum Kino-Zapfen verpachtet. Für den Fall, das die Nachfrage sich noch weiter steigern sollte, empfiehlt Verf., dass man die natürlichen Hülfsquellen mehr ausbeuten und eventuell Kinobäume als Schattenpflanzen für Caffeeculturen anpflanzen solle.

Pix liquida. Die von Hirschsohn für verschiedene Holztheere angegebenen Unterscheidungsmerkmale [1]) sind an Theeren deutscher Herkunft von M. Holz [2]) nachgeprüft worden. Buchentheere erwiesen sich in Anilin vollständig löslich, die wässerigen Auszüge zeigen bei der Eisenchloridreaction nur vorübergehende Rothfärbung, die beim Schütteln sofort fast völlig verschwand. Von Wachholdertheeren entsprach ein Muster fast ganz den Angaben Hirschsohn's; die Rothfärbung mit Eisenchlorid blieb im Theerwasser dauernd bestehen. Der Birkentheer erfüllte nur theilweise die H.'schen Anforderungen; zwei Muster waren offenbar Buchentheere. Die Petroleumätherauszüge aller Theere gaben beim Schütteln mit Kupferacetatlösung (1 : 1000) keine Grünfärbung. Die Eisenchloridreaction stellte Holz in der Weise an, dass 1 Th. Theer mit 20 Th. Wasser tüchtig geschüttelt und 10 cc des Filtrates mit 15 Tropfen einer Mischung aus 1 Th. Liqu. Ferri sesquichl. und 1000 Wasser versetzt wurden.

Das sogenannte Gummi von Prioria Copaifera Griseb., eines bis 80 Fuss hohen, westindischen Baumes untersuchte W. Dir-

1) Vgl. d. Bericht 1897, S. 41. 2) Apoth-Ztg. 1898, 249

mitt[1]), nachdem durch Trimble festgestellt worden war, dass die Substanz dem Copaivabalsam ähnele, um zu dessen Verfälschung verwendet zu werden, und dass sie die medicinische Wirksamkeit überhaupt nicht besitze. Das naturelle Product bildet eine dicke, klebrige Flüssigkeit, welche noch etwas Pflanzensaft enthält. Nach der Filtration durch Baumwolle war sie klar, von 1,008 spec. Gewicht.

Der Verf. stellte eine grössere Reihe von Fractionsversuchen an, konnte indessen hierbei Körper von constantem Schmelzpunkt nicht erhalten. Die bei 115—265° erhaltene Fraction zeigte bei Verbrennungen die Zusammensetzung $C_{24}H_{40}O_2$. Unter den Zersetzungsproducten des sogenannten Gummis fanden sich Akroleïn und Wasser, woraus Verf. schliesst, dass es eine Säure der Reihe $C_nH_{2n-8}O_2$ enthält. Die Jodzahl des Gummis betrug 46,39, die Verseifungszahl 15,10.

Studien über den Stocklack veröffentlichten Tschirch und Farner[2]). Der rohe Schellack wurde von den Verff. pulverisirt und mit Petroläther extrahirt, wobei nach Abdestilliren der vereinigten Auszüge im Rückstand das Rohwachs zurückblieb. Der vom Wachs befreite Stocklack wurde nun mit Wasser so lange ausgezogen, bis dieses nur [illegible] gefärbt abfloss, worauf die Auszüge auf ein gewisses Quantum eingedampft und dann mit wässeriger Bleiacetatlösung gefällt wurden. Der Niederschlag wurde in Wasser suspen[illegible]wefelwasserstoff entbleit. Nach dem Eindampfen der rothen Lösung zur Trockne resultirte der Roh-Farbstoff, mit violetter Farbe in Alkalien löslich. Der von Wachs und Farbstoff befreite Stocklack wurde nun mit dem gleichen Gewicht Alkohol am Rückflusskühler gekocht, die Lösung filtrirt und in heisses Wasser gegossen; auf Zusatz von etwas Salzsäure fiel das Reinharz in gelben Flocken aus, die getrocknet ein hellgelbes Pulver bildeten. Der in Aether lösliche Theil des Reinharzes enthielt den Riechstoff des Schellacks als wachsähnliche Substanz, einen Theil des Harzkörpers und einen Farbstoff, den Verff. „Erythrolaccin" nennen. Dieser Farbstoff zeigt in seinen Eigenschaften grosse Uebereinstimmung mit den Körpern der Alizaringruppe, er ist jedoch mit keinem derselben identisch. — Der in Aether unlösliche Theil des Harzes enthielt den Resinotannolester einer neuen, von den von den Verff. „Aleuritinsäure" genannten Säure der Formel $C_{13}H_{26}O_4$. Dieselbe bildet in kaltem Wasser unlösliche, in heissem Wasser leicht lösliche Krystalle; es wurden mehrere Salze der Säure dargestellt. — In Aether blieb noch ein weisser, resenartiger Körper zurück, der aber bis jetzt nicht untersucht wurde. Im Rückstand des Alkoholauszuges finden sich noch Aschenbestandtheile, Holzstücke, Farbstoffe, Insectenhäute etc. Der sogenannte „Lackstoff" war ein Gemisch von Wachs und Harz.

1) Amer. Journ. of Pharm. 1898, No. 1.
2) Schweiz. Wochschr. f. Chem. u. Pharm. 1898, No. 40.

Ueber persisches Opium und Haschisch brachte Bonati[1]) Notizen, welche auf manche Verhältnisse ein neues Licht werfen. 1. *Opium*, in Persien „Toriak" oder „Effium" genannt, wird wie türkisches Opium gewonnen und kommt neben anderen Verpackungen als weiche Masse in irdenen Schalen in den Handel. Bald darauf wird es aber von den sogenannten „Opiumrollern" mit Traubensirup vermischt, malaxirt und in Stäbchen gerollt, welche in weisses Papier eingehüllt werden. Diese 15—18 cm langen, 10—12 mm dicken Stäbchen halten sich in Folge des trockenen Klimas in Persien sehr gut. Sie sind hellbraun und spröde. Verfälscht wird das Opium mit Extract aus Mohnköpfen oder aus den Samen von *Peganum Harmala*. Auch wird zuweilen Mohnkraut breiartig gestossen und dieses Mus dem Opium beigemengt. Viele Perser behaupten, dass zuweilen das aus den Fruchtkapseln von Papaver Rhoeas gewonnene Opium viel wirksamer sei, als dasjenige aus weissem Mohn. Der Genuss des Opiums zum Rauchen wird eingehend beschrieben.

2. *Haschisch*, die als „indisches Hanfharz", „Charras", „Churrus" nach Europa gebrachten harzigen Bestandtheile von Cannabis indica, werden in Persien zu einem besonderen, „Heschisch" genannten; Präparate verarbeitet. Dasselbe wird gewonnen, indem man die in Blüthe stehenden Spitzen und die Blätter der Pflanze stundenlang kräftig auf rauhen, groben, wollenen Teppichen reibt, so dass der harzartige Saft, welcher zu dickflüssig ist, um in das Gewebe einzudringen, sich auf der Oberfläche des Teppichs ablagert. Von letzterem wird er mittelst eines Messers abgenommen und sodann zu kleinen Kugeln oder länglichen, ungleichmässigen Stäbchen geformt. Diese zeigen eine schmutzig-grüne Farbe. Die verwendeten Teppiche werden nachträglich mit wenig Wasser abgewaschen, die so erhaltene Brühe wird auf Porzellantellern in der Sonne eingedampft und auf diese Weise ein minderwerthiges Präparat dargestellt. In Centralasien wird das Product „Charas" nach Dymock durch Schütteln, Reiben oder Schlagen der blühenden Pflanze als graugrünliches Pulver gewonnen, welches in Säcke gefüllt wird, in denen es zu einer ölig-harzigen Masse zusammenbackt. Der echte Artikel wird im Handel nur wenig angetroffen, sondern meist mit Blättern und Staub von Cannabis indica verfälscht. Reines Charas ist eine grünlichbraune, etwas feuchte, harzige Masse mit dem specifischen Geruch der Hanfpflanze und besteht aus Harz mit kleinen Beimengungen von Haaren und Fragmenten der Blätter. Ein in Europa unbekanntes Präparat ist *Oleum cannabis indicae coctum*, welches in Persien in der Weise gewonnen wird, dass man die frischen Blüthenspitzen des indischen Hanfs mit Butter oder Süssmandelöl aufkocht und auspresst. Die schlafmachende Wirkung dieses Oels ist sehr stark; es wird zu verbrecherischen Zwecken

---

1) Journ. de Pharm. f. Els.-Lothr. 1898, No. 2.

angewendet. In sehr kleinen Mengen eingenommen wirkt das Oel aufheiternd.

Kautschukpflanzen von Angola besprach A. F. Moller[1]). Hiernach findet sich *Carpodinus lanceolatus* in grossen Quantitäten in den weiten. wenig erforschten und gering bevölkerten Gegenden von Chipollo zwischen dem Flusse Cubango und dem Cahima-Gebiete. Dieses Vorkommniss ist für uns sehr wichtig, denn der Cubango ist der Oberlauf des Deutsch-Südwestafrika nordöstlich begrenzenden Okuvango; wahrscheinlich kommt die Pflanze daher auch in unserer Kolonie vor. Eine vielleicht zur Gattung *Landolphia* gehörige, noch unbekannte Schlingpflanze liefert einen sehr guten Kautschuk, der in Kugeln von 100—400 g nach Catumbella und Benguella in den Handel gebracht wird. Es ist eine Schlingpflanze mit 3 m hohem Stamme und ca. 5 m langen Zweigen. Früher wurde der Kautschuk aus dieser Pflanze durch Einschnitte in die Rinde gewonnen, jetzt wird die ganze Pflanze sammt Wurzel zerschnitten, gestampft und in einem Drahtsiebe durch Abschlämmen mit Wasser von den Holztheilen befreit. Durch diesen Raubbau wird der Bestand natürlich vernichtet.

Ueber die *Kautschukpflanzen der Fidji-Inseln* brachte Kew Bulletin[2]) ausführliche Mitteilungen; doch erscheint es danach zweifelhaft, obschon bereits vor 20 Jahren (1877) eine Probe von Kautschuk der Fidjii-Inseln nach England kam, dem man nachrühmte, dass er dem afrikanischen an Qualität nicht nachstände, ob man von dort nennenswerthe Mengen brauchbarer Waare erhalten wird. Die Kautschukpflanzen führen auf dem Fidji-Inseln den Namen Drega oder Droga Kan, der übrigens für alle Bäume mit Milchsaft angewendet wird. Besonders wird dieser Name der (sonst auch den Namen Talo talo führenden) hauptsächlichsten Kautschukpflanze der Inseln, der in Wäldern zerstreut vorkommenden *Tabernaemontana Thurstoni* Baker beigelegt. Der Baum erreicht einen Umfang von 2—3 Fuss an der Basis und giebt reichlich Milchsaft, doch ist der in neuester Zeit nach England gesandte Kautschuk hart, guttaperchaähnlich, wenig elastisch und daher auch ohne kommerciellen Werth. Mehr verspricht *Alstonia plumosa* Labillard, von der *A. villosa* Szem. eine behaarte Varietät zu sein scheint, der Sarua oder „Drega quuruquuru" der Fidji-Insulaner. Die Einsammlung dieses Kautschuks ist eigenthümlich, indem die Eingeborenen ihn in ihrem Munde sammeln, wodurch er so adhäsiv wie Leim und von kittartiger Konsistenz wird. Zu diesem Zwecke brechen die Insulaner zuerst die Blätter von den Zweigen, dann die Zweige stückweise in Fragmenten von $^1/_2$—1 Fuss und stecken diese erst mit dem einen, dann mit dem anderen Ende in den Mund, bis dieser voll von rohem Kautschuk ist. Man vereinigt dann verschiedene „Mundvoll" zu einer Kugel. Dieses eigenthümliche Verfahren hat seinen Grund darin, dass der Saft aus Einschnitten nicht frei

---

1) Tropenpflanzen 1898, Heft 3. 2) Juli 1898, p. 164.

ausfliesst. Die jüngsten Zweige haben am meisten Saft; der Stamm ist saftlos. Der Saft gerinnt ausserordentlich rasch, ganz besonders, wenn man etwas koagulirten Saft dem halbflüssigen zusetzt. Auch *Ficus obliqua* Forst., der „Baka" der Insulaner, liefert Kautschuk, den die Eingeborenen als Vogelleim benutzen. Zur Gewinnung werden Einschnitte in die Rinde gemacht und der gesammelte Saft vermittelst Erwärmens koagulirt. Dieses Gummi elasticum ist brauchbar, wenn auch nicht grade von bester Qualität. Ausserdem liefert noch ein als Ban bezeichneter Baum, der nicht identificirt werden konnte, ein wenig elastisches Product.

Ueber den Kautschuk und seine Quellen hielt Henriques einen Vortrag[1]). Auf einleitende Bemerkungen über die noch unerforschte Zusammensetzung des Kautschuks folgen historische Bemerkungen, aus denen hervorgeht, dass eine Kautschukindustrie in Europa erst im Jahre 1840 und zwar in Folge der Entdeckung der Vulkanisirfähigkeit des Kautschuks entstanden ist. Im Jahre 1896 wurden 31541 Tons Kautschuk im Werthe von 150—200 Millionen Mark verarbeitet; davon kamen 61,1 % aus Para, 5,6 % aus central- und südamerikanischen Quellen, 28,9 % aus Afrika, 4,9 % aus Ostindien. Der meist gelieferte und zugleich beste Kautschuk ist der *Parakautschuk;* er stammt aus dem Becken des Amazonenstroms, für das die Stadt Sa. Maria Belem da Parà den Ausfuhrhafen bildet. Die Stammpflanzen sind *Hevea*-Arten, besonders *H. brasiliensis,* ein hoher und rasch wachsender Baum, der mit 8—10 Jahren bereits Milch giebt, mit 25 Jahren in voller Kraft steht und bis 100 Jahre ertragsfähig bleiben soll. Die Kautschukernte beginnt im Juli, im Anfang der trockenen Jahreszeit. Mit einer Hacke werden in etwa gleicher Höhe Einschnitte in die Rinde rings um den Baum gemacht, die aber nicht das Holz verletzen dürfen. Unter jedem Einschnitt wird ein kleiner Becher aus Weissblech befestigt, der mit etwas Thon an den Stamm geklebt wird. In diesen Becher liefert jeder Schnitt bis zu 300 cc Milch. Nach einigen Stunden wird bei einem neuen Umgang die bereits ausgeflossene Milch in eine grössere Flasche (Calebasse) entleert, und die verklebten Wunden, die noch zu wiederholten Malen Milch geben, werden freigelegt. Nach etwa einer Woche folgt dann eine neue Reihe von Einschnitten und so fort, so lange die Saison dauert. 150 Bäume geben in einer Saison ca. 400 kg Kautschuk im Werte von 2000 Mk. Die Milch wird dann in der Weise geräuchert, dass ein ruderartiges, unten mit Thon bestrichenes Instrument hineingetaucht und dann über eine Röhre gehalten wird, welcher Rauch eines mit den Nüssen der Urikuripalme *(Atalea excelsa)* oder der Tukumapalma *(Maximiana regia)* genährten Feuers entströmt. Es bildet sich eine ca. 1 mm starke koagulirte Schicht, die dann durch weiteres Eintauchen und Räuchern bis zu einem brotlaibstarken Kuchen vergrössert wird. Dieser Kuchen wird dann durch einen Schnitt

1) Gummizeitung 1897, No. 5—11.

vom Spatel getrennt und einige Tage zum Trocknen aufgehängt. Neuerdings hat man mit Erfolg versucht, grössere Mengen Milch in liegenden, drehbaren Cylindern zu koaguliren. Die in den Gefässen verbleibenden Reste werden ohne vorheriges Räuchern in Fässern verpackt, wo sie schwarz werden. Sie bilden eine minderwerthige Waare Namens *„Negerkopf"*. Der in den unteren Amazonasgegenden gewonnene Kautschuk heisst *„Island Rubber"*, der an den oberen Flussläufen gewonnene *„Upriver"*; dieser ist etwas härter als jener, nach dem Vulkanisiren verhalten sich beide Sorten gleich. Der Hauptstapelplatz des Upriver ist Manáos, an der Mündung des Rio Negro. Aus Brasilien und zwar aus der Provinz Ceare kommt ferner der *Ceara-Kautschuk* von *Manihot Glaziovii*. Aus Einschnitten in die Rinde lässt man den Milchsaft einfach auslaufen und am Baum wie auf der Erde erstarren. Es wird dann mit Sand und Rindentheilchen zusammengekratzt und bildet die Ceara scraps, eine unreine aber doch gut bewerthete Sorte. Ein anderer brasilianischer Kautschuk heisst *„Virgin Sheet"*, er stammt aus der Provinz Mattogrosso, wahrscheinlich von *Hevea*-Arten und ist von weisser Farbe. Er wird durch Versetzen des Saftes mit Alaunlösung und Auspressen des Koagulums gewonnen. — *„Cameta"* ist ein fast weisser Negerkopfkautschuk vom Amazonas. — *„Manzabeira"-Kautschuk* eine von der Apocynee *Hancornia speciosa* in Bahia und Pernambuco gewonnene Varietät, grosse, aussen braunrothe, innen rosafarbene Kuchen von eigenthümlich süssem Geruch. — *„Peruvian Para"* ist ein aus dem östlichen Peru stammender Hevea-Kautschuk, eine gute Sorte. Ein anderer peruanischer Kautschuk wird als *„Caucho"* bezeichnet und entstammt der Apocynacee *Hancornia speciosa* und der Artocarpee *Castilloa elastica*. Bei der Einsammlung wird der Baum gefällt. Zum Koaguliren benutzt man den Saft einer Liane oder Seifenlösung. — *Columbia-Kautschuk* stammt ebenfalls von *Castilloa*-Arten; er kommt in gepressten Ballen und langen trockenen Streifen in den Handel. Andere von *Castilloa*-Arten herrührende Sorten sind: *Guayaquil-Kautschuk,* aus Equador, *Nicaragua-Kautschuk, Westindian Scraps* u. a. m. In Afrika hat sich die Kautschukproduction qualitativ wie quantitativ sehr gehoben. Hier sind die Stammpflanzen vor allem *Landolphia*-Arten. Die Producte werden nach ihrer Form „balls", „marbles", „oysters", „cakes", „biscuits", „slabs", „sheets", „strips, „tongues", „scraps", „twists", „lumps", „flakes", „niggers", „sausages", „spindles" etc. etc. genannt. Die Gewinnung geschieht meist durch einfaches Auffangen des aus Einschnitten quellenden Saftes in Gefässen, oder der austretende Saft wird mit Salzwasser oder Citronensaft bespritzt und sofort beim Austreten aufgewickelt. So entstehen die geflochtenen Kugeln (twists) aus Mozambique, Senegambien und Deutsch-Ostafrika, sowie die Mozambique-Spindeln. Auch durch Sieden, Einschütten von Salz etc. wird die Milch zum Gerinnen gebracht und dann mit der Hand in Bälle verschiedener Grösse gepresst. Zur Gewinnung des schlechten

sogen. *Wurzel-Kautschuks* werden die Lianenwurzeln gestampft, mit Wasser ausgekocht und in Kugeln geformt. Guten Wurzelkautschuk liefern die niedrigen Gewächse *Carpodinus lanceolatus* und *Clitandra-Henriquesiana.* Die Stammpflanze des *„Silk rubber"* aus Lagos ist noch unbekannt. — Eine gute Waare ist der *Madagaskar-Kautschuk*, er ist fleischfarben bis roth und schwarz. — Aus dem Kongobecken kommen verschiedene Sorten, wie Lapori, Kassai-Bälle, Nellé, die im Preise dicht hinter Para rangiren. Aus Togo, Kamerun und Ostafrika wurde 1895/96 für ca. $2^{1}/_{2}$ Mill. Mark Kautschuk exportirt. Indien und die Sunda-Inseln liefern Kautschuk, der vorzugsweise von *Ficus elastica* stammt, ferner von anderen *Ficus*-Arten, wie *Willughbeia edulis, Urcola esculenta, Chavanesia esculenta* (drei Apocynaceen), sowie von der Asclepiadacee *Calotropis gigantea.* Die Sorten werden in Indien leider sehr durcheinander geworfen. Zur Reinigung werden die Rohproducte zerschnitten, mit Wasser stundenlang gekocht, durch Walzen zu einem Band ausgezogen, aus dem Sand, Staub, Steine etc. durch einen Wasserstrahl fortgeführt werden. Das Walzen wird so lange wiederholt, bis das Reinigen vollständig und das „Fell" fertig ist, das nach dem Trocknen zu einer sogen. „Puppe" zur Verarbeitung vorgewalzt wird. Für die Herstellung von Weich- und Hartgummi wird das Kautschuk auf Mischwalzen mit Schwefel und anderen Beimengungen homogen gemischt, worauf die geformten Gegenstände in den Vulkanisationskesseln einer bestimmten Temperatur ausgesetzt werden. Aus seinen mühevollen chemischen Untersuchungen zieht Verf. folgende Schlüsse: Die den verschiedenen Kautschuksorten zu Grunde liegende Substanz ist nicht ein und dieselbe. Ob sie dort, wo keine sauerstoffhaltigen Bestandtheile vorhanden sind, ein einheitlicher Körper ist, ist ungewiss. Im Parakautschuk kann man jedenfalls mindestens vier Bestandtheile annehmen, sauerstofffreie und sauerstoffhaltige, lösliche und unlösliche. Der sauerstofffreie Kohlenwasserstoff ist nicht etwa ein besseres Material, als das sauerstoffhaltige Gemisch, sondern im Gegentheil leichter oxydirbar und zersetzlich.

Die Frage der Kautschukproduction steht, wie in der Zeitschrift für tropische Landwirthschaft [1]) ausgeführt wird, augenblicklich im Vordergrunde des Interesses der tropischen Agricultur; es haben sich in der ganzen Welt grosse Gesellschaften mit riesigen Actienkapitalien gebildet, um Kautschuk anzupflanzen und einzelne Regierungen zahlen eine Prämie für jeden angepflanzten Kautschukbaum. Die bisherige Kautschukgewinnung muss fast allerorts als ein Raubbau betrachtet werden, während andererseits, wie Schumann mittheilt, beispielsweise die Gewinnung jener grossen Mengen des geschätztesten Rohproductes, des Para-Kautschuks, auf verständnissvoller Schonung der Bäume durch technisch geschulte Arbeiter beruht. Schumann giebt einen

1) Tropenpflanzer 1898, Heft 3.

historischen Ueberblick über die bisherigen künstlichen Kautschukculturen, aus welchen hervorgeht, dass bis jetzt alle darauf verwandte Mühe vergeblich war, indem ein brauchbarer Kautschuk nicht erzielt werden konnte. Gleichwohl räth Schumann zu weiteren Versuchen, aber unter sorgfältiger Auswahl des Klimas und der Localität, die den natürlichen Lebensbedingungen der Pflanzen durchaus entsprechen müssen. Was das Verhältniss der Production zum Consum betrifft, so ist im letzten Jahre der Bedarf stärker gewesen als das Angebot. Para-Kautschuk ist in gleich grossen Mengen geliefert worden, wie früher, vom Kongo kommt alljährlich mehr Kautschuk, doch ist die Production der afrikanischen Westküste in Folge von Raubbau im Allgemeinen sehr zurückgegangen. In Folge des erhöhten Kautschukbedarfs hat nach Mittheilungen von Henriques die Fabrikation der Kautschuksurrogate rapid zugenommen. Von einem eigentlichen Ersatz des Kautschuks lässt sich indessen nicht reden, es handelt sich vielmehr nur darum, verschiedene organische Stoffe den Gummiwaaren einzuverleiben. Fertige Gummiwaaren, die nur 10—20 % Kautschuk enthalten, sind keineswegs selten. Die grösste Rolle spielen hier die sogenannten Factis-Arten. Man unterscheidet zwei wesentlich von einander verschiedene Körperklassen, die weissen und die braunen Factis. Erstere schwach gelblich gefärbte, krümelige, lockere, elastische Körper sind in der Kälte hergestellte Additionsproducte von fetten Oelen, vor allem Rüböl und Chlorschwefel. Sie finden in erster Linie für helle Kautschukgegenstände, für wasserdichte Ueberzüge, die sog. Patentgummiwaaren und andere Zwecke eine weitgehende Verwendung. Die braunen Factis, die zumeist in grossen dunkelbraunen elastischen Ketten, aber auch in gemahlenem Zustande in den Handel kommen, werden durch Kochen von fetten Oelen mit Schwefel erzeugt. Sie finden sich in mannigfachster Zusammensetzung am Markte und erfreuen sich steigender Beachtung. Die Abfälle naturellen wie vulkanisirten Kautschuks werden, erstere sofort, letztere in fein gemahlenem Zustande, wieder in die Fabrikation zurückgegeben und frischen Mischungen zugesetzt. Das Problem, vulkanisirten Kautschuk wieder von Schwefel zu befreien, ist bis jetzt noch nicht gelungen, dagegen hat man seit mehreren Jahren angefangen, alte Kautschukwaaren von den Fremdsubstanzen, vor allem von den Faserstoffen, ferner von einem Theil der organischen Füllstoffe und dem überschüssigen Schwefel zu befreien, ihnen unter theilweisem Zusatz von Oelen etc. ein gewisses Elasticitätsvermögen wiederzugeben und sie so zu befähigen, wieder walzbar und bearbeitungsfähig zu werden. Das Product „reclaimed rubber", „regenerirter Kautschuk" ist vorläufig noch nicht von allzu grosser Güte.

Die mit dem Namen *Tunu* belegte Kautschukpflanze von Honduras ist nach neueren in Kew Gardens angestellten Untersuchungen [1]) nicht identisch mit *Castilloa elastica,* welche das mit

1) Kew Bullet. 1898, June p. 141.

dem Namen Ule bezeichnete Kautschuk liefert und in Nicaragua, San Salvador, Guatemala, Honduras und Costarica vorkommt. Der Unterschied liegt in der Frucht, indem bei dem Tunu die Ovarien und Nüsschen vollständig in den Blüthenboden eingesenkt sind, während sie bei Castilloa elastica sich leicht trennen lassen. Der Tunu führt auch den Namen „Chaperne" oder „männlicher" oder „unfruchtbarer Gummibaum". Der Name Kautschuk ist bei den Maïnas in Guyana gebräuchlich, in anderen Gegenden heisst die Pflanze Jeve, woraus die botanische Benennung Hevea sich ableitet. Das sog. „Caucho" oder „Gummi von Darien", welches auf Castilloa Markhamensis bezogen wird, stammt wahrscheinlich von einem nicht zur Gattung Castilloa gehörigen Baume.

Die Koagulation der Kautschukmilchsäfte hat Biffen[1]) sowohl im botanischen Garten zu Cambridge, als auch in den südamerikanischen Kautschukländern studirt. Der Verf. beschreibt das bekannte Verfahren der Gewinnung des Parakautschuks durch Räuchern, das jetzt auch mit Erfolg auf den Ceara-Kautschuk ausgedehnt wird, der bisher durch einfaches Abdampfen des Milchsaftes hergestellt worden war. Das Gerinnen des Saftes über Rauch wird ohne Zweifel bedingt durch die beim unvollkommenen Verbrennen des Räuchermaterials (*Attalea*-Nüsse) entstehende Essigsäure. Der Lagos-Kautschuk, aus dem Milchsaft von *Ficus Vogelii* Miq., wird durch Zusatz von Kalkmilch zum Gerinnen gebracht, der von *Artocarpus Chaplasha* (Roxb.) durch Essigsäure. Manche Milchsäfte, wie der von *Hevea brasiliensis,* werden durch Ammoniakzusatz haltbar gemacht, während in anderen, wie in dem von *Castilloa elastica,* Alkalien Koagulation bewirken. In Mexiko und Nicaragua wird hierzu das alkalische Dekokt von *Ipomoea bona nox* verwendet. Mangabeira-Kautschuk, von *Hancornia speciosa* koagulirt man durch Salz, die Balata, von *Mimusops globosa* durch Kochen. Der Verf. kam auf die Idee, Kautschuksaft durch Centrifugiren zum Gerinnen zu bringen. Er konnte mit dem Saft von *Castilloa elastica* einen dicken weissen Bodensatz erzielen, der durch Druck, durch Erwärmen oder durch Befreien vom Wasser auf porösen Steinen zu einem rein weissen, geruchlosen Kautschuk wurde, der beim Liegen an der Luft allmählich braun wurde. Ebenso verhielt sich der *Hevea*-Milchsaft und der von *Manihot Glaziovii.* Der letztere gerinnt schon durch „Buttern" und giebt dabei eine weit bessere Waare, als die auf dem üblichen Wege hergestellte. Auch *Hancornia speciosa* und *Mimusops globosa* gaben beim Centrifugiren gute Resultate; *Artocarpus incisa* und *Urostigma Gamelleira* gaben guttaperchaartige Substanzen.

Auffallender Weise konnte der durch Centrifugiren abgeschiedene, gewaschene und wieder centrifugirte Kautschukrahm durch Zusatz von Säuren, Räuchern etc. nicht zum Gerinnen gebracht werden, sondern nur auf die oben angegebene Weise

---

1) Annales of Botany, durch Kew Bull. 1898, No. 140.

Der Verf. schliesst daraus, dass beim Koaguliren durch Chemikalien im Kautschuk selbst keine Veränderung vor sich geht, sondern dass das Gerinnen in der natürlichen Flüssigkeit bewirkt wird, in der die Kautschukpartikelchen suspendirt sind. Jedenfalls sind es hier die Proteide, die durch Säuren, Alkalien, Salze etc. zum Koaguliren gebracht werden, Albumine und Globuline fand Verf. in den von ihm untersuchten Milchsäften vor. Beim Gerinnen werden die Kautschuktheilchen mechanisch eingeschlossen und mitgefällt.

Es ist hiernach erklärlich, dass der Kautschuk des Handels neben andern Fremdbestandtheilen auch proteidische Substanzen enthält, welche die Ursache der fermentativen Veränderungen rind, welche so häufig den Kautschuk minderwerthig und übelriechend machen. Im Parakautschuk wird dieser Fermentwirkung durch die desinficirenden Körper vorgebeugt, die bei Einwirkung des Rauches vom Kautschuk aufgenommen werden. Proteide hat Verf. in mehreren Kautschukarten nachgewiesen.

Ueber Para-Kautschuk veröffentlichte O. Warburg[1]) eine kleine Monographie. Hiernach ist der Para-Kautschuk unter den Kautschuksorten des Handels bei Weitem der wichtigste, betrugen doch die lediglich aus dieser Sorte bestehenden Zufuhren in Para im Jahre 1896/97 nicht weniger als 22290 Tons, d. h. über 60 % der gesammten Kautschukproduction der Welt. Stammpflanzen sind neben der wichtigsten *Hevea brasiliensis* Müll. Arg. noch eine Anzahl andere *Hevea*-Arten und einige *Micrantha*-Arten. Der Komplex, welcher den Para-Kautschuk liefert, kommt an Grösse etwa der Hälfte Europas gleich. Die Bäume bilden keine Wälder, sondern stehen zerstreut zwischen anderen Bäumen. Es werden in dem Artikel die Kautschukdistrikte und Handelscentren eingehend besprochen; hieraus geht u. a. hervor, dass die gefürchtete Erschöpfung des Kautschuks in absehbarer Zeit nicht eintreten dürfte, trotzdem der Baum weder geschont, noch in grösserem Maassstabe cultivirt wird. Von Interesse sind die mühsamen, von englischer Seite ausgeführten Versuche, die *Hevea* in Indien, Afrika etc. zu cultiviren. Der Baum verlangt ein sehr feuchtes, gleichmässig warmes, tropisches Ebenenklima. Der Verfasser beschreibt die in Frage kommenden *Hevea*-Arten, giebt eine vollständige Anleitung zur Cultur und schildert sehr anschaulich die Gewinnung des Kautschuks im Gebiete des Amazonas, wobei durch zu tiefes Einschneiden viele Bäume zu Grunde gehen. Nicht allgemein bekannt dürfte sein, dass Geruch und Geschmack der frischen Kautschukmilch sehr angenehm, rahmartig sein sollen. Beim Koaguliren, das bekanntlich in der Weise geschieht, dass man mit Kautschukmilch bestrichene Ruder über dem Rauche von brennenden Palmnüssen dreht, dann wieder mit Milch bestreicht u. s. f., bis der „Bisquit" die richtige Grösse hat, nimmt der Kautschuk eine gelbliche Farbe an, ist aber noch weich und

1) Tropenpflanzer II, 1898, No. 9 und 10.

wasserreich wie frisch geronnener Käse und schwitzt reichlich. Der fertige Bisquit (Plancha) wird dann bis zum nächsten Morgen hingelegt oder in das Dach gesteckt, dann ist er fertig und wird auf der einen Seite aufgeschnitten und abgenommen. Gut bereitete Kautschukbrote müssen auf dem Querschnitt eine deutliche Schichtung von 1 mm Dicke zeigen, die aussen braune bis braunschwarze Färbung muss nach innen allmählich heller werden und bis etwa 1 cm Tiefe in eine bernsteingelbe Färbung übergehen. Der so bereitete Kautschuk bildet die beste existirende Handelsmarke, den „para fin". Die schon vorher am Baume, in den Bechern oder in den grossen flachen Gefässen von selbst koagulirten Massen sowie andere Reste werden, ohne geräuchert zu werden, zu Klumpen zusammengepresst und in Fässer gethan; diese Klumpen, die durch Einwirkung der Luft meist aussen schwarz werden, bezeichnet man als „Sernamby" oder „Negerkopf"; sie stehen viel niedriger im Preise. Mit dem Worte „Para entrefin oder Para grossa" bezeichnet man weniger vollkommen getrocknete Bisquits mit schlecht geräucherten, daher schmutzigweissen Stellen. Bäume von 25 Jahren sollen den meisten Kautschuk geben und sollen bis zu 100 Jahren ertragfähig bleiben. Jeder Baum soll in drei Tagen 170 g, im ganzen järlich ca. 2½ kg Milchsaft geben. Mit cultivirten Para-Kautschukbäumen erzielte man gute Resultate auf der malayischen Halbinsel, wo von 10—12 Jahre alten Bäumen je 2½ kg Kautschuk gewonnen wurden. Aehnliche Resultate erzielte man auf Ceylon. Der Verf. glaubt, dass sich von Deutschlands Kolonien für die Cultur des Baumes am besten Kamerun und Neu-Guinea eignen.

Auch *die Aussichten der Kautschukkultur* wurden von Warburg[1]) beleuchtet. Hiernach scheint es sicher, dass die natürlichen Kautschukquellen über kurz oder lang nicht mehr den Anforderungen des sich täglich erhöhenden Bedarfs genügen werden. Wie das „Queensland Agricult. Journ." mittheilt, werden besonders in Mexiko grosse Kautschukpflanzungen von *Castilloa elastica* angelegt und Sachverständige versprechen davon in acht Jahren einen Nutzen von 300 %. „Dass Kautschuk billiger cultivirt werden kann, als man ihn von den eingeborenen Sammlern kauft, ist ein absolutes Factum, und es ist klar, dass die Qualität jedem wilden Product sehr überlegen sein muss, mit Ausnahme vielleicht vom Parakautschuk, dessen Bereitungsmethode keiner Verbesserung mehr fähig zu sein scheint". Morris, der Sachverständige des Kew-Gartens für tropische Landwirthschaft hält ebenfalls von der Kautschukkultur sehr viel, warnt aber davor, dieselbe in dem enormen Maasse wie die Cinchonakultur aufzunehmen, wogegen die Redaction des „Tropical Agriculturist" nicht glaubt, dass die Pflanzer sich kopflos in den Kautschukbau stürzen werden. Dazu sei dieser zu mühsam und der Ertrag zu spät. Andererseits ist Kautschuk ein Product, welches einer bestehenden Thee-, Kaffee-

1) Tropenpflanzer 1898, No. 6.

oder Kakaopflanzung hinzugefügt, nach der Anpflanzung längs der Wege, Grenzen oder in den Feldern bis zur Ernte nur wenig Mühe macht, so dass die Gesammtkosten sehr mässig sein dürften. Thatsache ist jedenfalls, dass die Kautschukkultur überall noch im Anfangsstadium ist, dass ihre Rentabilität immerhin zweifelhaft ist, und dass es erst der praktischen Durchführung der Cultur vorbehalten bleibt, zu endgültigen Ergebnissen zu gelangen.

Ueber Kautschukpflanzen und Kickxia africana in Kamerun lieferte Preuss[1]) einen sehr eingehenden und interessanten Bericht, der sich auf die Beurtheilung der Pflanzen durch vier vom Verf. angeworbene berufsmässige Kautschukarbeiter aus Lagos stützt. Zunächst wurden die in der Versuchsplantage zu Victoria gezüchteten Kautschukpflanzen einer Prüfung unterzogen. Die Probe, ob ein Gewächs guten oder schlechten Kautschuk liefert, besteht darin, dass man den aus einem der Pflanze beigebrachten Ritz hervorquellenden Saft auf der Hand verreibt. Bilden sich schnell kleine, verhältnissmässig trockene Kügelchen, so ist das ein gutes Zeichen; entsteht aber ein kleberiges Product, so ist die Milch zur Kautschukgewinnung ungeeignet. Die Methode des Anzapfens der Bäume ist folgende: Ein rinnenförmiges Stemmeisen mit etwa halbkreisförmiger Schneide und Holzgriff wird am Grunde des Baumes schräg von unten her in den Stamm gestossen, dann am Griff etwas gehoben und ein steifes Blatt in den entstandenen halbkreisförmigen Spalt geklemmt. Das Eisen wird dann herausgenommen und das Blatt durch Zudrücken der kleinen Oeffnung in dem Stamme festgehalten, so dass die Spreite schräg nach unten steht und als Leitungsrinne fungirt. Unter das Blattende wird ein Behälter zum Auffangen des Saftes gestellt und möglichst sorgfältig zugedeckt, damit eben nur Milch hineinfliessen kann. Dann stösst der Arbeiter dicht oberhalb des eingeklemmten Blattes beginnend, senkrecht nach oben hin mit dem Eisen eine Rinne in die Rinde bis auf das Holz. Die Rinne ist, je nach der Breite des Eisens, breiter oder schmäler. Je schmäler sie ist, desto geringer ist der Schaden, der dem Baume zugefügt wird. Es werden dann vom oberen Theil des Stammes beginnend, kleine Seitenrinnen in Abständen von etwa einem halben Meter angelegt, die schräg in die senkrechte Rinne einmünden. Die Milch beginnt alsbald zu laufen. Man lässt sie dann entweder ruhig stehen, bis sie von selbst fest wird, oder man koagulirt sie durch leichtes Erwärmen. Preuss giebt dem auf letztere Weise gewonnenen Kautschuk den Vorzug. Eine nicht befriedigende Ausbeute gab *Manihot Glaziovii*, der kultivirte Ceara-Kautschukbaum. Auch *Ficus elastica* lieferte nicht genügende Mengen Kautschuk. Die gezüchteten *Landolphia*-Arten, obgleich neun Jahre alt und mit Stämmen von der Dicke eines Handgelenks, wurden als noch zu jung zum Anzapfen bezeichnet. Sehr günstig wurde *Hevea brasiliensis*, der Pará-Kautschukbaum, beurtheilt, doch waren die-

1) Tropenpflanzer 1898, No. 7.

sechs Jahre alten Bäume noch zu jung zum Anzapfen. In den Wäldern wurden zwei Lianenarten gefunden, welche Kautschuk lieferten, beide *Landolphia*-Arten. Den besten Kautschuk lieferte im Kamerungebiet *Landolphia florida,* eine jetzt durch Raubgewinnung fast ausgerottete Liane, die nur noch in Buëa in einigen Exemplaren vorkommt. Diese Art würde für die im Kamerungebirge entstehenden Kaffeepflanzungen als eine an Schattenbäumen oder in zu schonenden Waldparzellen, in Schluchten oder an steinigen Abhängen mühelos zu kultivirende Nutzpflanze trotz ihres langsamen Wachstums zu empfehlen sein. Von besonderem Interesse sind die Mittheilungen über die *Kickxia africana,* die angebliche Musterpflanze des Lagos-Kautschuks. Die Milch dieses Baumes lieferte nur ein kleberiges Product; sie dient in Lagos zur Bereitung von Vogelleim. Die Arbeiter sagten aus, im Hinterlande von Lagos gäbe es zwei einander ähnliche grosse Bäume, welche zur Kautschukbereitung benutzt würden. Dieselben würden „Okeng" und „Ofúntum" genannt. Der erstere gäbe keinen Kautschuk, er sei derjenige, der auch in Kamerun so viel zu finden sei *(Kickxia africana).* Der Ofúntum allein gäbe zwar guten Kautschuk, aber in Lagos würde Kautschuk durch Mischen der Milch beider Bäume hergestellt. Der Ofúntum ist nun in Kamerun noch nicht gefunden worden, wahrscheinlich aber identisch mit einem Baume, von dem Preuss in Barombi Kautschuk gewinnen sah. Jedenfalls ist es eine *Kickxia*-Art, deren Auffindung und Kultur sehr wünschenswerth ist. Die Bereitung des Lagos-Kautschuks durch Mischen der Milch von *Kickxia africana* mit der Milch einer anderen Art ist sehr wahrscheinlich. Mischte Preuss nämlich die *Kickxia*-Milch mit der Milch der einen der beiden oben erwähnten, in den Wäldern wildwachsenden *Landolphia*-Arten, so erstarrte die ganze Flüssigkeit beim Umrühren in wenigen Augenblicken zu einem einzigen festen Kautschukball. Je grösser im Verhältniss die Menge der *Kickxia*-Milch wurde, desto langsamer bildete sich der Kautschuk und desto weicher, klebriger und weniger elastisch wurde das Product. Die *Kickxia*-Milch kann also nach Ansicht von Preuss wohl dazu dienen, die Quantität des Kautschuks zu vermehren, aber schwerlich dazu, die Qualität eines an und für sich guten Kautschuks zu verbessern.

Ueber Guttapercha hat E. Obach eine Monographie geliefert, die, wie Schumann[1]) sich ausdrückt, „durch die Vollständigkeit, Genauigkeit und Zuverlässigkeit ihrer Angaben alle früheren Arbeiten über den Gegenstand weit hinter sich lässt". In Folgendem seien einige Punkte des Schumann'schen Referats wiedergegeben. Vor 51 Jahren wurde die Pflanze, welche die Guttapercha liefert, zum ersten Male, und zwar von William Jackson Hooker benannt und abgebildet. Die erste Erwähnung derselben reicht aber viel weiter zurück, denn schon 1656 wurde sie in einer Kuriositätensammlung unter dem Namen „Maserholz, das

1) Tropenpflanzer II, 1898, No. 7.

durch Erwärmen in Wasser knetbar wird und in jede Form gebracht werden kann" zum ersten Male genannt. Die Bezeichnung des Körpers als eines Holzes ist keineswegs überraschend, denn das Product kann bei flüchtiger Betrachtung wegen seiner deutlichen Schichtung, die für Jahresringe gehalten werden, als ein Holz angesprochen werden. Bis zum Jahre 1843 ist von dem Stoffe keine Rede mehr, bis u. a. am 19. März 1845 die Verwendung der Guttapercha in einer Sitzung der Gesellschaft der Künste in London die Verarbeitung der Guttapercha durch Wishaw demonstrirt wurde. In dieser Sitzung erhielt auch William Siemens eine Probe, die er seinem Bruder Werner Siemens in Berlin schickte, damit dieser mit dem Stoffe Versuche bezüglich seiner Isolationsfähigkeit für elektrische Leitung machen sollte. An diese Thatsache knüpft die ungeheure Wichtigkeit seiner späteren Verwendung an. Die Stammpflanze der Guttapercha ist *Isonandra Gutta* Hook., *Dichopsis Guttp* Benth. et Hook., *alaPquium Gutta* Burck., „Gutta-Percha" bedeutet „Harz von Sumatra". Kurze Zeit nachdem die Guttapercha ein so begehrter Artikel auf dem Markte von Singapore geworden war, schlugen die Malayen ohne Schonung Hunderttausende von Bäumen in der Umgebung der Stadt nieder, um aus ihnen das Product zu gewinnen. Es zeigte sich nämlich, dass man die grösste Ausbeute nur dann erhielt, wenn die gefällten Bäume angezapft wurden. Nicht bloss floss der Saft reichlicher, sondern er erstarrte auch minder schnell. Durch diese Vernichtung entstand das Märchen, dass *Palaquium Gutta* im Freien ausgerottet und nur noch in Cultur erhalten sei, indessen kommt der Baum noch heute vielfach in der Natur vor. Schon früh ging man daran, die Guttaperchabäume in Cultur zu nehmen. Der grösste Versuchsgarten existirt in Tjipetir, Preanger auf Java, in 400 m Seehöhe. Er umfasst 250 Acres und gab 1895 die erste Ausbeute. Die Vermehrung durch Samen ist unzweckmässig, man wendet vielmehr die sogenannte „Marcottage" an, bei welcher noch in Verbindung mit der Mutterpflanze stehende Zweige geringelt und am Ringschnitte mit Erde umgeben werden, wodurch sie zur Bildung von Wurzeln angeregt werden. Die specielle Ausführung ist verschieden. Um Singapore haben sich jetzt die Chinesen vielfach der Vermehrung der Guttaperchabäume bemächtigt. Sie vollziehen dieselbe durch Stecklinge, die sie zunächst in mit Erde gefüllte Kokoschalen bringen. Die Gewinnung des Milchsafts ist äusserst einfach. Die Malayen fällen allgemein die Bäume, ringeln sie in Abständen von 25—40 cm und machen Vertiefungen in die Wunde der Rinde, welche den ausfliessenden und bald erhärtenden Saft aufnehmen. Das Harz wird dann mit Messern ausgekratzt. Bei den minderwerthigen Guttaperchabäumen, die einen dünneren und weniger schnell erstarrenden Milchsaft haben, werden Kokosnussschalen oder Palmblätterscheiden untergestellt, in die er hineinläuft. Das gesammelte Product wird dann entweder für sich oder mit Wasser vorsichtig erhitzt. Das erstere Verfahren liefert

das dichtere „Guli“, das letztere die „Gutta“. Die Menge der Ausbeute wird verschieden angegeben. Oxley und Logan sagen, dass von einem kräftigen Baume in Singapore $13^1/_2$ Pfd. engl., in Jahove $5^1/_2$ Pf. zu erhalten sind. Neuere Angaben haben aber den Ertrag erheblich geringer geschätzt. Wray meinte, dass von einem 100 Jahre alten Baume 2 Pfd. 5 Unzen erhalten wurden und dass sich der Werth eines Baumes somit auf 8 sh. 9 d stellt. Von grosser Bedeutung sind die Bestrebungen, Guttapercha aus den Blättern und kleinen Zweigen, die von lebenden Bäumen genommen werden, zu gewinnen. Auch in ihnen ist der Milchsaft enthalten, und der Umstand, dass man diesen Stoff im Gegensatz zum Kautschuk aus seinen Lösungsmitteln unverändert wieder erhalten kann, hat diese Bestrebungen sehr aussichtsvoll erscheinen lassen. Es wurden als Auszugsmittel der gepulverten Blätter benutzt Schwefelkohlenstoff, Toluol, Harzöl etc. Obach hat vor zwei Jahren ein sehr einfaches Verfahren vorgeschlagen; es ist auf die Beobachtung gegründet, dass Guttapercha leicht in kochendem Petroläther gelöst wird und dann bei einer Abkühlung dieser Lösung auf 15° C. vollkommen ausfällt. Welche ausserordentliche Wichtigkeit diesem Verfahren zukommt, liegt auf der Hand. Kann die Extraction der Guttapercha auf diesem Wege geschehen, so eröffnen sich für die Guttaperchaplantagen die günstigsten Aussichten, da die Bäume in ihren Blättern regelmässige Erträge liefern. Hoffentlich gelingt es, die jetzt dem natürlichen Producte gegenüber noch etwas minderwerthig künstliche Guttapercha in noch reinerem Zustande herzustellen.

B. Specieller Theil.

I. Arzneischatz des Pflanzenreichs.

Abietineae.

Ein Exsudat von Larix occidentalis ist von H. Trimble[1]) untersucht worden. Während harzige Exsudate bei Coniferen ganz gewöhnlich sind, kommen solche von kohlenhydratischen Stoffen selten vor. Einer der letzteren ist das „Pinil“, welches von Pinus Lamberitiana erzeugt wird, ein anderer die „Briançon-Manna“ von Larix Europaea. Die vorliegende Substanz war süsslich, sie wird von den Indianern als Nahrungsmittel genossen. Sie war bräunlichgelb, porös, in warmem Wasser löslich. Die Lösung war neutral und reducirte Fehling'sche Lösung. Die Analyse des Exsudats ergab: reducirenden Zucker 19,38 %, nicht reducirenden Zucker 68,69 %, Feuchtigkeit (bei 100°) 5,02 %, Asche 0,44 %, Holzfasern etc. 6,47 %. Mit der Briançon-Manna hatte der Körper wenig Aehnlichkeit.

1) Amer. Journ. of Pharm. 1898, No. 3.

Colophonium. Zwecks einheitlicher Beurtheilung dieses Harzes schlägt K. Dieterich[1]) folgende Punkte vor: Das Colophonium sei von heller Farbe und gebe mit Wasser ausgekocht beim Versetzen des wässerigen Filtrates mit Eisenchlorid eine nur schwache Farbenreaction. Das Harz hinterlasse beim Veraschen keinen wägbaren Rückstand und sei völlig löslich in Alkohol, Terpentinöl, ätherischen Oelen, Aceton, Chloroform, Methylalkohol, Amylalkohol Essigsäureester, Benzol, Schwefelkohlenstoff, theilweise löslich in Benzin, Petroleum und (sogen.) Petroleumäther; der in letzterem unlösliche Theil betrage jedoch nicht mehr als 7 %. Die Säurezahl schwanke zwischen 145 und 185, das specifische Gewicht zwischen 1,045 und 1,085. Von einer Ester- oder Verseifungszahl kann nicht gesprochen werden, da das Colophonium als „esterfrei" angenommen werden muss; damit fällt auch das sogen. „Unverseifbare" im Colophonium fort, welche Antheile als indifferente Körper zu bezeichnen sind. Die Säurezahl bestimmte K. Dieterich durch Rücktitration: 1 g Colophonium übergiesst man mit 25 cc $^1/_2$-normaler, alkoholischer Kalilauge, lässt 2 Stunden (bis alles gelöst ist) verschlossen stehen und titrirt mit $^1/_2$-Normal-Schwefelsäure zurück. Die verbrauchten cc Kalilauge geben mit 28 multiplicirt die Säurezahl. Die Lauge ist nebenher durch einen blinden Versuch zu controlliren. Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes bedient man sich einer Natriumchloridlösung von 1,070 bis 1,085 spec. Gew. bei 15° C., in die man nacheinander sorgfältig ausgewählte Colophoniumstückchen bringt. Dieselben dürfen keine Risse und Luftblasen zeigen und keine Verunreinigungen enthalten. Bleiben die Harzstückchen in der Schwebe, so haben sie bekanntlich das specifische Gewicht der Flüssigkeit.

Nach neueren Arbeiten des Verf.[2]) schwankt aber die Löslichkeit des Colophoniums in Petroläther so sehr, dass Dieterich nunmehr seine Ansicht dahin ausspricht, dass die Bestimmung: „der in Petroläther unlösliche Theil betrage nicht mehr als 7 %" im Zweifelsfalle wohl herangezogen werden könne, er sie aber nicht für nötig oder maassgebend betrachte, wenngleich ihre Feststellung zweifelsohne zur Charakteristik des Colophoniums beitrage.

Als Ursache einer neuen Pilzkrankheit der Weisstanne, welche sich durch das Auftreten von Beulen an jungen Stämmen bemerkbar macht, fand F. Cavara[3]) einen Pilz, Cucurbitaria pithyophila (Kunze) De Not. Die Uebertragung erfolgt durch Schnecken.

Rhizoctonia Strobi. Wie Ed. Scholz in der zoolog.-botan. Gesellsch. in Wien berichtete, bewirkt dieser neue *Parasit der Weymuthskiefer* folgende Krankheitserscheinungen: Die jungen Triebe von Pinus Strobus L. werden welk, die Nadeln nehmen eine gelbliche Farbe an und fallen ab, die Rinde zeigt wechselnde Färbung und wellenförmig verlaufende Längswülste, durch Rindenrisse tritt ein schneeweisses Harz aus und auf der Harzwunde

1) Ztschr. f. angew. Chem. 1898, 915. 2) ebenda, 1105.
3) Ztschr. f. Pflanzenkranh. 1897.

entwickelt sich ein schwarzes, schimmelförmiges Mycelbüschel. Die Infection geschieht von der Wurzel aus. Erfolgreiche Bekämpfung dieser verheerenden Krankheit ist noch nicht gelungen.

Acanthaceae.

Von Südafrika aus wurde eine neue Arzneipflanze, welche specifische Wirkung gegen Karbunkel (Anthrax) haben soll, angekündigt. Es ist dies die zu den Acanthaceen gehörige *Blepharis capensis*, von der zuerst die Kaffern Gebrauch gegen die genannte Affection gemacht haben, deren sich jetzt aber auch englische Aerzte mit Erfolg bedienen. Blaine[1]) empfiehlt eine Tinctur zu 16 Tropfen dreistündlich einige Tage zu geben. Die Pflanze wird als starkwirkend angesehen, und soll auch von den Kaffern mit Vorsicht angewendet werden. Obschon man ja von vornherein Zweifel an der Specifität innerlich angewendeter Pflanzenmittel gegen externe Affectionen hegen muss, seitdem sich die alten Wundtränke, die Sarracinia purpurea u. a. m. bei genauer Prüfung als unwirksam erwiesen haben, mag doch hervorgehoben werden, dass die Familie der Acanthaceen mancherlei Heilpflanzen einschliesst, welche theils, wie Adhatoda vasica Nees v. Esenbeck, Alkaloïde von grosser Activität besitzen, theils in den verschiedensten Ländern als Mittel bei externen Leiden benutzt werden. Am bekanntesten ist *Rhinacanthus communis*, deren Wurzel in Ostindien als infallibles Heilmittel bei phytoparasitären Hautausschlägen (Herpes tonsurans) gilt und als ostindische Flechtenwurzel oder Radix Treba Japan früher auch nach Europa kam. Die Gattung Blepharis steht übrigens der Gattung Acanthus näher, deren südeuropäischer Repräsentant, *Acanthus mollis* L., nicht bloss für die Kunst als Schmuck der Kapitäle der korinthischen Säulen, sondern auch im Alterthume und im Mittelalter als Heilpflanze Bedeutung hatte.

Algae.

Ueber die Wirkung antiseptischer Stoffe auf Algen von True und Nägeli[2]).

Hai-tao. Aus Shanghai erhielten Gehe u. Co. einen Ballen Hai-tao zugesandt, einer aus der Japanischen See stammenden, *Laminaria digitata* nahestehenden Meeresalge, wahrscheinlich *Laminaria bracteata.* Die Droge bildet einen Meter und darüber lange, etwa 6 cm breite Streifen, die eine von Salzauswitterungen weisslich bestäubte, schmutzig braune Farbe besitzen. In Wasser weicht das Laub leicht auf und zeigt dann die grünlichbraune Farbe und die zähe, lederartige Beschaffenheit, wie sie der frischen Alge eigen sind. Bei längerem Kochen der Alge mit Wasser tritt keine Gallertbildung ein, aber die Flüssigkeit nimmt eine dickschlüpfrige Beschaffenheit an, was ihre Ver-

1) Cape Agriculture Journ. XI 693; Pharm. Journ. 1898, 140.
2) d. Pharm. Centralh. 1898.

wendung zur Schlichtenbereitung, in der Appretur u. s. w., ermöglicht. In Japan wird diese Alge gekocht und gegessen. Sie wird in grossen Mengen in Ballen von 1 Picul nach China verladen und findet dort ebenfalls zu Speisezwecken Verwendung. Diese Droge dürfte identisch sein mit der Laminaria, die in China als Hai-tai und Kwanpu oder Kai-wan bei Menstruationsbeschwerden und zur Erhöhung der Uterusthätigkeit verordnet wird. Von Bombay wurde Gehe u. Co. als Hai-toa oder Seawed, *Vegetable Gelatine* oder *Isinglass*, in Japan „Kanten" genannt, eine dort im Handel befindliche, von Yokohama eingeführte Droge bemustert, die der Gelatine Agar-Agar in Säulenform entsprach. Darauf scheinen auch in der älteren Litteratur sich vorfindende Abhandlungen über Hai-tao hinzudeuten, die deren Verwendung zur Appretur feinerer Baumwollengewebe hervorheben[1]).

Darstellung der technisch wichtigen organischen Stoffe verschiedener Tangarten. D. R.-P. No. 95 185 von Axel Krefting in Christiania. Der Tang (Laminaria) wird mit verdünnter, ein- bis fünfprocentiger Salz- oder Schwefelsäure behandelt, wodurch der an die Tangsäure gebundene Kalk zugleich mit allen wasserlöslichen Salzen und organischen Stoffen gelöst wird. Die nach dem Auswaschen zurückbleibende Masse kann direct oder nach Zusatz von Alkalien als Waschmittel benutzt werden; sie eignet sich auch als Bindemittel für die Papierfabrikation und als Ersatz der Stärke zu Appreturzwecken.

Amaryllidaceae.

Ueber die Verwerthung der Agaven findet sich im Jahresbericht des Missouri bot. Gard. eine Studie von A. J. Mulford[2]), in der die überaus grosse Vielseitigkeit des Gebrauchs der Pflanze in sehr interessanter Weise geschildert wird. Aus der Faser von Agaven macht man seit vordenklicher Zeit allerhand Gewebe und Stricke; Humboldt sah sogar eine Brücke von 130 Fuss Spannweite, die ganz aus solchen Stricken hergestellt war. Die Blüthenstände liefern Lanzenschäfte und Bauholz. Aus dem centralen Trieb der „Mezcal" genannten Agave machten die Apachen ihre Geigen. Der Enddorn mit der daran hängenden Faser dient als Nadel und Faden. Agavesaft soll mit Mörtel gemischt als Insecticid dienen und besonders als Schutz gegen die Termiten verwendet werden. In Scheiben geschnitten dienen die Blätter als Viehfutter; der getrocknete Blüthenstamm liefert Streichriemen für Rasirmesser und Scheuermaterial. Von *A. Leehnguilla* bildet das getrocknete „verbindende Gewebe" der Blätter ein weisses gelbes Pulver, welches infolge seines hohen Saponingehalts viel zum Reinigen benutzt wird. Es entspricht einer guten Seife und verleiht der Haut ein weiches, sammtartiges Aussehen. „Wenn das Pulver in kleine Kuchen oder Tabletten gepresst werden

1) Bericht von Gehe u. Co. 1898, April.
2) Durch Tropenpflanzer II 1898, No. 9.

könnte, würde es zweifellos ein wichtiger Handelsartikel werden". Auch A. Schottii wird als Seifenpflanze benutzt. Ein Hauptproduct der *A. Mexicana* und anderer Arten ist das aus dem Saft, welcher nach Ausbrechen der Schaftknospe austritt, hergestellte gegohrene Getränk, das bekannte Pulque, aus dem man wieder einen Branntwein Namens „Mezcal" darstellt. Von den Apachen werden mehrere *Agave*-Arten zur Darstellung eines Nahrungsmittels verarbeitet, indem man die „Herzen" in einer mit Steinen ausgekleideten und erhitzten Grube gähren lässt. Das Product ist eine schleimige, süsse Masse, die man nach dem Entfernen der Fasern trocknet und als Reservenahrung aufbewahrt. *Agave Leehnguilla* liefert die bekannte Ixtli- oder Tampioco-Faser, die zu Säcken, Tauen etc. verarbeitet wird. Für die Halbinsel Yukatan sind die Faseragaven eine dauernde Quelle des Wohlstandes. Die Cultur hat mehrere Varietäten erzeugt. *A. rigida*, Var. *elongata*, von den Indianern „Sacci" oder „Saqui" genannt, ist die wichtigste. Die Faser derselben ist reichlich, weich und biegsam. Auf Florida und den umliegenden Inseln ist *A. rigida*, Var. *sisalana*, „Yaashki", eingeführt, die die berühmte Sisalfaser giebt und beginnt, dort zum Wohlstande der Bevölkerung beizutragen.

Ueber eine ausführliche chemische und pharmakologische Untersuchung von *Lycoris radiata* machte K. Morishima[1]) folgende Mitteilungen: Die in Japan auf Wiesen wildwachsende Pflanze hat eine meist eiförmig gestaltete, 3 cm dicke und 4 cm hohe Zwiebel, deren von schwärzlich-brauner Schale umgebenes weisses Fleisch aus mehreren parallel nervigen Schichten zusammengesetzt ist. Am Grunde trägt die früher als Brechmittel benutzte Zwiebel einen Kranz von Nebenwurzeln. Es gelang Verf. zwei Alkaloïde aus derselben zu isoliren.

Das *Lycorin* ($C_{32}H_{32}N_2O_8$) erscheint aus wasserhaltigem Alkohol umkrystallisirt, in Form farbloser, ziemlich grosser polyedrischer Krystalle, die sich bei 235° C. gelb färben und bei 250° zu einer tiefbraunen Harzmasse zersetzen. Dieselben sind in Wasser kaum löslich, schwer löslich in Aether, Alkohol und Chloroform. Die Lösung der Substanz in Säuren giebt mit den bekannten Alkaloïdreagentien Niederschläge. Das Platindoppelsalz schmilzt bei 21°, während das Goldsalz leicht zersetzlich ist. Besonders charakteristisch ist die Reaction mit Kaliumpermangat, welches in neutraler Lösung einen braunen Niederschag hervorruft, der sich in überschüssiger Salzsäure mit schöner blauer Fluorescenz löst. Auch Bromwasser bewirkt die blaue Fluorescenz in verdünnten Lösungen. Mit conc. Schwefelsäure entsteht eine anfangs farblose Lösung, die aber bald ockerrothe Farbe annimmt, während conc. Salpetersäure bräunlich-gelbe Färbung erzeugt. Froehde's Reagens giebt anfangs schmutzig grüne, später blaue Färbung, welche auf Zusatz von Kalium-

1) Chem.-Ztg. 1898, Rep. 18.

permanganat und conc. Schwefelsäure in Gelb, darauf in Violett und zuletzt wieder in Gelb übergeht.

Das *Lycorin-Hydrochlorid* ($C_{32}H_{32}N_2O_8 2HCl + 2H_2O$) bildet farblose, glänzende Krystalle vom Schmelzpunkt 208°. Die stark bitter schmeckende Substanz bewirkt bei Fröschen allgemeine Lähmung des Centralnervensystems und Tod durch Lähmung des Herzmuskels. Bei Warmblütern ruft sie Erbrechen, Durchfall und schliesslich allgemeinen Collaps hervor; hingegen wurden Athmung und Blutdruck nicht wesentlich beeinflusst. Bei subcutaner Injection bewirkte das Lycorin an der Injectionsstelle keinerlei Reizung.

Das andere von dem Verf. dargestellte Alkaloïd *Sekisanin* ($C_{34}H_{34}N_2O_9$ oder $C_{34}H_{36}N_2O_9$) krystallisirt aus wässerigem Alkohol in farblosen, langen, vierseitigen Säulen vom Schmelzpunkt 200°. Die geruch- und geschmacklose Substanz ist in Wasser kaum löslich, wenig löslich in Aether, Chloroform, Benzol, hingegen ziemlich leicht löslich in Alkohol. Im Gegensatz zum Lycorin bringt Natriumcarbonat in sauren Lösungen des Alkaloïdes nur eine geringe Abscheidung von Flocken hervor. Auch Alkalilauge erzeugt einen geringen Niederschlag, der im Ueberschuss löslich ist. Das Platindoppelsalz schmilzt bei 194°. Während die allgemeinen Alkaloïdreagentien auch hier Fällung bewirken, bleiben die für Lycorin charakteristischen Fluorenzerscheinungen mit Bromwasser oder Kaliumpermanganat aus. Conc. Schwefelsäure löst das Sekisanin mit schön gelber Farbe, ebenso Salpetersäure und auch Froehde's Reagens. Ein Gemisch von conc. Schwefelsäure und Kaliumpermanganat giebt zuerst eine röthliche Färbung, die nach einiger Zeit in Violett und Gelb übergeht. Physiologisch ist die Substanz, von der krystallisirte Salze nicht erhalten wurden, völlig unwirksam.

Ampelideae.

Ueberzug der Traubenbeere. Nach Emil K. Blümml [1]) besteht der bekannte eigenthümliche, auch „Duft“ oder „Reif“ genannte Anflug der Früchte aus ausserordentlich kleinen Körnchen mit gerundeten Flächen, die aus heissem Alkohol in Form von Krystallkugeln erhalten werden können. In grösserer Menge kann man die wachsartige Substanz durch Auskochen frischer Hülsen mit 95 %igem Alkohol darstellen, wobei sich nach dem Erkalten das Wachs ausscheidet und mit Wasser gewaschen werden kann. Durch Extraction der getrockneten Masse mit Aether erhält man die Substanz als eine grünlich-weisse, wachsähnliche Masse, welche in Wasser unlöslich ist, sich aber leicht in Aether sowie in starkem Alkohol auflöst. Die alkoholische Lösung reagirt neutral. Der Schmelzpunkt des Wachses liegt zwischen 70 und 73° C. Die Menge desselben beträgt 1,55—1,6 % der feuchten Hülsen. In chemischer Hinsicht ist das Wachs als ein Gemisch der Trigly-

---

1) Ztschr. f. Nahr. u. Unters. etc. 1898, 189.

ceride verschiedener Fettsäuren anzusehen, von denen Verf. Stearinsäure, Palmitinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Pelargonsäure und Oenanthylsäure isolirte. Zur Trennung dieser Säuren bediente er sich in folgender Weise der fractionirten Fällung. Die alkoholische Lösung der freien Fettsäuren wird mit Ammoniak gesättigt und mit einer alkoholischen Lösung von Magnesiumacetat versetzt. Zunächst scheidet sich das Magnesiumsalz der höheren Säuren ab, und das Filtrat wird von Neuem mit Magnesiumacetat gefällt. Der gleichen Behandlung werden dann die einzelnen Fractionen so lange unterworfen, bis der Schmelzpunkt constant bleibt, die Säure also rein ist.

Amygdalaceae.

Das *Vorkommen von Blausäure bei Prunus Laurocerasus* studirte van de Ven[1]), angeregt durch Treub's Arbeit über dieselben Verhältnisse bei Pangium edule. Er fand, dass die Blausäure ebenfalls hier im Phloëm localisirt war, abweichend aber von Pangium auch in den Blättern, im Blattstiel, im Blatthauptnerv vorkam. Während die Blausäure in Pangium schon nach 2 Tagen fehlte, war sie in Prunus noch nach Wochen nachweisbar, was vielleicht mit der längeren Dauer der Resorption der Reservestoffe in ursächliche Verbindung zu bringen ist. Anzuführen ist noch, dass in Prunus die Blausäure in gebundenerer Form (Amygdalin) vorkommt. In Anwendung kam die von Greshoff empfohlene Bestimmungsmethode.

Cort. Pruni Virginianae hat in die neue Pharmakopoae Britannica 1898 Aufnahme gefunden. Es ist die im Herbst gesammelte Rinde von *Prunus serotina* Ehrh., bestehend aus gebogenen Stücken oder unregelmässigen Fragmenten von mindestens $^1/_{12}$ Zoll Dicke. Die junge Rinde ist häufig mit einem glatten, dünnen, röthlichbraunen, papierartigen Kork bedeckt, und zeigt nach Entfernung desselben eine grünlichbraune Innenschicht. Sie besitzt transversal gestreckte Lenticellen und ist im Bruche kurz, granulös. Die äussere Oberfläche älterer Rinde ist gewöhnlich rauh und von nussbrauner Farbe. Die innere Oberfläche ist fein gestreift oder gerillt und netzartig gezeichnet. Der Bruch ist röthlichgrau. Die Rinde enthält zahlreiche Gruppen unregelmässig grosser Sklerenchymzellen. Der Geschmack ist adstringirend, aromatisch und bitter; der Geruch, welcher sich beim Maceriren in Wasser entwickelt, ist dem der bitteren Mandeln ähnlich.

Diese Beschreibung stimmt nach Druce[2]) mit der in der Pharmakopöe der Vereinigten Staaten gegebenen nahezu überein. Stillé und Maisch sagen, dass die Rinde im October gesammelt werden soll, da um diese Zeit, wie auch Perot fand, der Gehalt an Cyanwasserstoffsäure 0,1436 % betrug, während er im Frühjahr gesammelt nur 0,0478 % betrug. Die Rinde enthält über

---

1) Pharm. Weekbl. 1898, No. 10 u. 11.
2) The Brit. and Colon. Drugg., Vol. XXXIII, 1898, No. 19.

3 % Gerbstoff. Das flüchtige Oel ähnelt dem der bitteren Mandeln und scheint gleich diesem durch die Einwirkung von Amygdalin auf einem dem Amygdalin ähnlichen oder mit diesem identischen Körper erzeugt zu werden.

Anacardiaceae.

Heil- und Nutzpflanzen Brasiliens aus der Familie der Anacardiaceae beschrieb Peckolt[1]) folgende: *Spondias dulcis* Forst. mit essbarer Frucht. — *S. purpurea* L., Fruchtfleisch zu Limonaden liefernd. Der Stamm giebt aus Wunden eine Art Traganth. Rinde ein Adstringens. — *S. purpurea* L., Var. *venulosa* Mart. Frucht zu Getränken benutzt. Wurzelknollen ein Nahrungsmittel. Rinde ein Adstringens. Samen gegen Gonorrhöe; der Baum liefert Gummi. — *S. lutea* L., Frucht zu Limonaden wie bei Fieber verwendet. — *S. macrocarpa* Engl. Frucht essbar. Rinde ein äusserliches Adstringens; liefert „Gomma de Caja“. *Tapiria Guianensis* Aubl. Frucht essbar. Saft der Blätter gegen Ohrenschmerzen. Rindendekokt gegen Dysenterie. Gummi liefernd. In ähnlicher Weise werden die Varietäten *elliptica* und *cuneata* verwendet. — *T. Peckoltiana* Engl. Frucht nicht essbar. Die Blätter enthalten einen Bitterstoff, die Rinde liefert ein krystallinisches organisches Product „Tapirin“, Harze etc. Dekokt der Sägespäne gegen Gonorrhöe und Leucorrhöe. *Schinus molle* L. — *S. therebinthifolius* Raddi, Var. *rhoifolia* Engl. — *S. therebinthifolius* Raddi, Var. *Raddiana* Engl. sowie die Varietäten *acutifolia* Engl., *Selloana* Engl., *Pohliana* Engl., *Glacioviana* Engl. — *S. weinmanniaefolius* Engl. — *S. lentiscifolius* L. March. Von allen diesen S.-Arten sind Rinde, Blätter und Beeren officinell. — *S. dependens* Ort. Blätter ein Diureticum. *Lithraea molleoides* Engl. *Atronium fraxinifolium* Schott. — *A. urundeura* Engl. Bastrinde ein Adstringens. *Campnosperma gummifera* March. Zum Räuchern bei Rheuma. *Lithraea brasiliensis* L. March. Harz zu Bruchpflaster. Blätter und Früchte wie bei *Schinus therebinthifolius* verwendet. *Astronium graveolens* Jacq., Var. *brasiliensis* Engl. Harz als Wundmittel. Rinde gegen Rheumatismus und Diabetes. Wurzelrinde bei Sumpffieber verwendet. — *A. concinnum* Schott. Harz als Terpentinersatz. Holz dunkelrothbraun, zum Färben benutzt. *Schinopis brasiliensis* Engl. *Mangifera indica* L. Früchte wohlschmeckend. Rinde ein Adstringens. Harz bei Dysenterie. Wurzelrinde gegen Diarrhöe. Blattinfus als Wund- und Mundwasser. Blattsirup gegen Husten. Die getrockneten und gepulverten, grünen, noch unreifen Früchte ein Antiscorbuticum und Digestivum. Ausführliche Analysen der Pflanze werden mitgetheilt. *Anacardium occidentale* L. Blumenstiel (die sogenannte „Cajúfrucht“) zu Limonade und Wein verwendet, Samenöl als Speiseöl. — *A. humile* St. Hil., wie vorige verwendet. Dekokt der Rinde des unterirdischen Stammes wirksam gegen Diabetes,

1) Ber. d. Pharm. Ges. VIII 1898, Heft 5.

ebenso von A. occidentale. — *A. pumilum* St. Hil. Benutzung wie vorige.

Bekanntlich ist *Rhus Toxicodendron* aus den europäischen Pharmakopöen nach und nach eliminirt, und nur die Homöopathen bedienen sich noch der Giftsumachtinctur zu therapeutischen Zwecken. Nichtsdestoweniger bleibt dem Giftsumach immer noch ein Interesse, das des wichtigsten Hautgiftes, welches wir kennen, das alljährlich in Nordamerika eine ausserordentlich grosse Zahl von Hautausschlägen bei Personen hervorruft, welche durch Zufall mit den Blättern in Berührung gekommen sind. Ziemlich allgemein ist die Ansicht verbreitet, dass als Ursache der dadurch hervorgerufenen Hautentzündung, die bekanntlich sich nicht an die Applicationsstelle hält, sondern, zweifelsohne durch Uebertragung des Giftes mittelst, der Finger, auch an anderen Körperstellen zur Erscheinung kommt, eine flüchtige Säure anzunehmen sei, und Maisch hat dieser Säure 1865 gradezu den Namen Toxicodendronsäure gegeben. Diese Toxicodendronsäure ist aber niemals isolirt worden, und Maisch's Annahme gründet sich eigentlich nur auf das Factum, dass Lakmuspapier sich röthet, wenn es mit frischen Giftsumachblättern in einer Zinnbüchse eingeschlossen wird und dass er durch Maceration der Blätter, Auspressen und Destillation der ausgepressten Flüssigkeit eine Lösung von unreiner Toxicodendronsäure erhielt, die nicht bloss als Säure, sondern auch als Salz bei verschiedenen Personen (jedoch keineswegs immer) Bläschenausschlag hervorrief. Der von Maisch hervorgehobene interessante Umstand, dass das Leiden durch Händereichen auch an andere Personen verbreitet werden kann, spricht nur dafür, dass äusserst geringe Mengen des activen Princips die Affection hervorrufen können, hat aber mit der Frage von der sauren oder nicht sauren Natur des Giftsumachstoffes nichts zu thun. In Wirklichkeit ist das Vorhandensein einer eigenthümlichen Toxicodendronsäure nicht erwiesen, eine solche niemals dargestellt und durch chemische Kriterien niemals als selbstständiges chemisches Individuum dargethan. Unter diesen Umständen musste die Zugehörigkeit der Gattung Rhus zur Familie der Anacardiaceen und die damit gegebene nahe Verwandtschaft zu den Gattungen Semecarpus und Anacardium die Vermuthung nahe legen, dass die unter dem Namen Cardol bekannte und Hautausschläge hervorrufende Substanz oder ein dieser verwandtes Princip auch im Giftsumach vorhanden sei, möglicherweise neben einer flüchtigen Säure, die ebenfalls an dem Auftreten der Hautveränderungen Schuld sei. Die Richtigkeit dieser Anschauung wird jetzt durch eine neue Untersuchung von Franz Pfaff [1]) dargethan. Die Maisch'sche Säure, die sich leicht durch Dampfdestillation aus der fein vertheilten frischen Pflanze erhalten lässt, ist jedoch keine eigenthümliche Säure, sondern nach dem Verhalten der in Krystallen gewonnenen Baryum- und Natrium-

1) Journ. of exper. Med., vol. II, p. 181.

salze und nach der Elementaranalyse Essigsäure, die, obschon sie ja allerdings auch auf die Haut wirkt, doch für das Giftsumachexanthem nicht verantwortlich gemacht werden kann. Hierfür ist in erster Linie eine ölige Substanz anzusehen, welche man durch Extraction mit Alkohol, Abdestilliren des Alkohols, Auswaschen des dunkeln öligen Rückstandes mit Wasser, Aufnahme in Aether, Reinigen der ätherischen Lösung durch Auswaschen mit Wasser, wässeriger Natriumcarbonatlösung und Wasser und Verdunstenlassen des Aethers in unreinem Zustande erhält. Aus dem Producte scheidet sich durch Behandeln mit Alkohol ein unwirksames Harz ab. Aus der davon abfiltrirten Lösung lässt sich durch fractionirte Präcipitation mit alkoholischer Bleiacetatlösung die Bleiverbindung des activen Princips harzfrei erhalten. Das Filtrat enthält ein angenehm aromatisch riechendes Oel, das auch im Destillate der frischen Pflanzen vorhanden ist und keine Wirkung auf die Haut zeigt. Durch Zersetzen der Bleiverbindung durch Schwefelammonium erhält man das ölartige active Princip, dessen Bleiverbindung bei der Analyse Zahlen liefert, welche für die Formel $C_{21}H_{30}O_4Pb$ sprechen und somit der des Cardols (nach Städeler $C_{21}H_{30}O_2$) entsprechen; doch weicht es von Cardol durch seine Löslichkeit in Alkohol und anderen Eigenschaften ab. Das als Toxicodendrol bezeichnete Oel findet sich in allen Theilen von Rhus Toxicodendron (Stiele, Zweige, Wurzeln, Blätter, Frucht) und ist identisch mit der aus Rhus venenata (der dem japanischen Firnissbaum [Rhus vernicifera] nahe verwandten nordamerikanischen Rhusart) in gleicher Weise dargestellten öligen Substanz. Letztere scheint sogar reicher daran zu sein. Die unreine, noch mit dem Harze gemengte Substanz findet sich in Toxicodendronblättern zu 3,3, in der Frucht zu 3,6, in dem Stamme und in den Zweigen nur zu 1,6 %. Die Frucht enthält weniger Harz als die übrigen Pflanzentheile. Toxicodendrol ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol u. s. w., dagegen in Wasser unlöslich. Es zersetzt sich leicht durch Hitze, verharzt aber bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam. Auch in längere Zeit aufbewahrten Stämmen ist reichlich Toxicodendrol vorhanden, wenn diese auch mehr Harz als frische enthalten. Wie äusserst winzige Mengen Toxicodendrol den Hautausschlag erzeugen können, geht daraus hervor, dass bei einzelnen Personen schon $^1/_{1000}$ mg ein paar Dutzend Bläschen, örtliche Schwellung und intensives Jucken erzeugt; $^1/_{200}$ g kann heftige Schmerzen und Insomnia herheiführen, $^1/_{10}$ mg bewirkt viele hundert Blasen und beträchtliches Oedem des Vorderarmes.

Die in Central- und Südamerika den Giftsumach vertretende Rhusart, *Rhus juglandifolium,* soll nach J. V. Sigwart Müller[1]) in Guayaquil (Ecuador) unter zwei Formen auftreten, die als „Aluvilla blanca“ und „Aluvilla negra“ bezeichnet werden. Der Baum wird im westlichen Amerika von Mexiko bis Peru in einer

1) Kew. Bull. 1898, p. 101.

Seehöhe von über 3000 Fuss angetroffen. In Caracas führt er den Namen Manzanillo Bovo. Der Baum hat einen Milchsaft, der zweifelsohne wie der von Rhus vernicifera Blasenausschlag erzeugt. Dass die Berührung des Baumes, wie im Kew Bullet. gesagt wird, für Europäer nicht schädlich sei, ist wohl kaum richtig.

In Portugiesisch-Ostafrika scheint man einen eigenthümlichen Gebrauch von den Früchten von *Anacardium occidentale* zu machen. Dieser ursprünglich der neuen Welt angehörige, jetzt aber in den meisten tropischen Ländern heimische Baum gleicht im Aeusseren einem Wallnussbaume, trägt aber grosse, lederartige, ganzrandige, abwechselnd gestellte Blätter. Die zu langen, endständigen Büscheln vereinigten Blumen sind rosa von Farbe und sehr wohlriechend. Die vollständig entwickelte Frucht ist nierenförmig und steht auf dem Ende eines dicken, birnenförmigen Receptaculum. Der von den Häuten befreite Kern wird häufig geröstet und bildet die *Cashewnuss* des Handels. In Indien und anderen Tropenländern dient sie zum Ersatze der Mandeln. Auch das Receptaculum ist essbar und von angenehmem Aroma; man nennt es in Westindien häufig *Cashewapfel*. Aus diesem stellt man auf der Mozambique gegenüber liegenden Halbinsel durch Gährenlassen und Destillation einen Likör dar, doch hat Portugal neuerdings diese Industrie mit einer solchen Steuer belegt, dass sie wahrscheinlich eingehen wird. Die nothleidenden Producenten haben sich mit einer Eingabe um Ermässigung der Steuern an den König gewandt. Cashew und Palmen sind das Einzige, was in jener Gegend gebaut wird [1]).

Die Blätter von Rhus Coriaria, des Färbersumachs, die in Sicilien in grossen Mengen gewonnen werden und von dort zum Versand gelangen, unterliegen häufig zahlreichen Verfälschungen. So werden sie wie Perkin und Wood [2]) mittheilen mit den Blättern von *Pistacia Lentiscus*, *Ficus Carica*, *Ailanthus glandulosa*, *Tamarix africana* und *Arctostaphylos Uva ursi* zusammen zerkleinert und unterscheiden sich in dem Gemisch kaum von echter Waare. Mit Hülfe des Mikroskops ist indessen die Auffindung der Verfälschungen nicht schwierig, da von den genannten Blättern einzig die von *R. Coriaria* mit kleinen haarartigen Gebilden bedeckt sind. Das Hauptverfälschungsmittel bildet *Pistacia Lentiscus*, ein bis 20 Fuss hoher Baum mit immergrünen Blättern. Er wird in Cypern „Shinia" genannt. Die Blätter dienen als Farbstoff bei der Seidenfabrikation; von Tunis gelangen jährlich ca. 10000 Tons nach Cypern, von wo sie weiter versandt werden. Die Verff. stellten daraus den Farbstoff dar als eine aus glänzenden gelben Nadeln bestehende, in starker Kalilauge mit gelber, bei Verdünnen dunkelgrünen Farbe lösliche Masse, die beim Schmelzen mit Alkali Phloroglucinol und Gallussäure gab mithin mit dem in *R. Coriaria*, *R. Cotinus* und *Myrica Nagi* enthaltenen Myricetin identisch

1) Pharm. Ztg. 1898, 518. 2) Kew. Bull. 1898, No. 140.

ist. Der Gerbstoff der Pistacia-Blätter besteht aus Gallusgerbsäure und einem neuen, noch nicht näher charakterisirten Tannin. Er ist in den Blättern zu 11,3 % enthalten. Die Blätter bilden einen guten Gerbstoff für feines Leder und verleihen diesem eine eigenartige Farbe. Zur Fixirung von basischen Farbstoffen eignen sie sich ebenso gut wie Sumachblätter, doch muss man mehr Material verwenden als von diesem.

Zur Erkennung der Verfälschungen des Sumachs. Zur Vervollständigung seiner früher mitgetheilten Methode machte M. Spica [1]) noch folgende Mittheilungen: Um einen Zusatz von Pistacia lentiscus zu erkennen, kocht man 0,5 g des gepulverten Sumachs mit 5 cc 18 %ig. Kalilauge (1,155), worauf bei echtem Sumach eine braungelbe, beim Verdünnen mit Wasser heller werdende Flüssigkeit entsteht, während die Farbe bei Anwesenheit von Lentiscus einen Stich ins Violette zeigt und nach dem Verdünnen kastanienbraun erscheint. Zum Nachweis der ebenfalls als Verfälschungsmittel von Sumach benutzten Asche von Tamarix africana zieht man den 20,129 % SO_3 betragenden Schwefelsäuregehalt derselben heran. 1 g Sumach wird $1/2$ Stunde lang mit 100 cc Wasser gekocht, filtrirt und nach Zugabe von Salpetersäure mit Baryumnitrat versetzt, worauf bei Anwesenheit von Tamarix Trübung eintritt.

Ueber die Gewinnung des Japanwachses findet sich im „Chemist and Druggist" [2]) eine Notiz. Hiernach produciren die Wachsbäume, bekanntlich mehrere Rhus-Arten, in ihrem fünften Lebensjahre ungefähr vier Pfund Trauben; die Quantität wächst dann bis zum fünfzehnten Jahre, wo sie ca. 60 Pfd. beträgt und fällt bis zum achtzehnten Jahre. Die Trauben werden getrocknet und gestossen, um die Früchte von den Kernen und Hüllen zu befreien, worauf man sie in Beuteln aus Hanf dämpft und einer Pressung unterwirft. Das erhaltene Wachs wird dann meist noch einer Reinigung unterworfen, indem man es schmilzt und in Wasser giesst, wo es sich in Flocken abscheidet, die man an der Sonne bleicht.

Apocynaceae.

Ueber das Vorkommen von Cholin und Trigonellin in Strophantus-Samen und über die Darstellung von Strophanthin von H. Thoms [3]). Die Darstellung des im Handel befindlichen Strophanthins geschieht nach der von Fraser angegebenen Methode aus Strophanthus hispidus D. C. Das Verfahren besteht im Wesentlichen darin, dass man die von fettem Oel befreiten Samen mit 70 %igem Alkohol extrahirt, den alkoholischen Auszug verdunstet, den Rückstand mit Wasser aufnimmt, die wässerige Lösung mit Gerbsäure ohne Anwendung eines lösend wirkenden

1) Chem. Ztg. 1898, Rep. 214.
2) Chem. and Drugg. 1898, No. 963.
3) Ber. d. d. chem. Ges. 1898, S. 271.

Ueberschusses fällt und die Fällung mit Bleioxyd eintrocknet. Aus dem Rückstand zieht man mit Alkohol das Strophanthin aus und schlägt es aus dieser Lösung durch Mischen mit reichlichen Mengen Aethers nieder. In einem nach dieser Methode selbst hergestellten Strophanthin konnte Th. eine geringe Menge Stickstoff nachweisen. Es gelang ihm, die stickstoffhaltige Substanz von Strophanthin durch Behandeln der wässerigen Lösung mit Ammoniumsulfat zu trennen. Nach Feststellung dieser Thatsache stellte er auf folgende Weise Strophanthin dar. Die zerstossenen und vom Fett befreiten Samen wurden mit 70 %igem Alkohol im Perkolator extrahirt, der Auszug auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit und der Rückstand mit kaltem Wasser aufgenommen. Der wässerige Auszug wurde so lange mit Bleiessig versetzt, als noch eine Fällung entstand, aus dem Filtrate durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniumsulfat das überschüssige Blei ausgefällt und nunmehr durch Eintragen von gepulvertem Ammoniumsulfat in grossem Ueberschusse das Strophanthin vollkommen abgeschieden. Das Filtrat von der Ammoniumsulfatfällung lieferte mit Schwefelsäure auf Zusatz von Kaliumwismuthjodidlösung einen reichlichen rothen Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit verdünnter Schwefelsäure und Wasser durch feuchtes Silbercarbonat zerlegt wurde. Nach der Abscheidung des in Lösung gegangenen Silbers durch Salzsäure hinterblieb beim Eindampfen des salzsauren Filtrates auf dem Wasserbade ein gelblich gefärbter, krystallinischer Rückstand, der sich durch Behandeln mit kaltem Alkohol in zwei Fractionen zerlegen liess. Die in Alkohol leicht lösliche Fraction bestand aus dem salzsaurem Salze des Cholins, die schwer lösliche war mit dem von E. Jahns im Bockshornsamen aufgefundenen Trigonellin identisch. Bei der Fraser'schen Methode der Darstellung des Strophanthins wird durch Gerbsäure das Trigonellin mitgefällt. Bei der Thom'schen Methode lässt sich durch wiederholtes Aufnehmen des Strophantins in absolutem Alkohol und Fällen mit Aether das anhängende Ammoniumsulfat vollständig beseitigen; man erhält so ein amorphes, neutrales und stickstofffreies Product.

Im Verlaufe seiner Untersuchungen hat der Verf. [1]) auch in Strophantus Kombe Cholin und Trigonellin nachweisen können.

Die verschiedene Wirksamkeit der Strophanthus-Samen beklagt Tuthill [2]), der vier Handelsorten verschiedener Herkunft sämmtlich in ihrer Wirksamkeit verschieden fand, und zwar derart, dass die eine ca. 90 Mal stärker wirkte als eine andere. Von den ca. 30 *Strophanthus* Arten, die bis jetzt bekannt sind, enthalten nur sechs Strophanthin, *S. Kombé ca. 0,59* %, *S. hispidus 0,65* %, *S. glabor 5* %. Die letztgenannte Art ist wegen ihrer grossen Giftigkeit von allen Pharmacopöen ausgeschlossen worden; sie wird von den Eingeborenen zum Vergiften von Pfeilen benutzt.

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1898, 404.
2) Pharm. Era Vol. XX 1898, No.7.

S. hispidus ist für die Westküste Afrikas characteristisch, *S. Kombé* für die Ostküste. In der dazwischen liegenden Region kommen zahlreiche Formen vor, deren Samen alle Schattirungen von weiss bis braun oder grün besitzen. Der Marktwaare der Samen von *S. Kombé* ist in der Regel die Hälfte von Samen von *S. hispidus* beigemischt; aus dem Gemisch kann man in der Regel alle Zwischenstadien der beiden Arten auslesen. Es ist mit Recht empfohlen worden, die Strophanthus-Samen nur in den Früchten zu kaufen und ausserdem nur solche Samen zu verwenden, die bei damit angestellten physiologischen Versuchen die gewünschte Wirkung auf das Froschherz ausübten.

Das *Glykosid,* welches Arnaud aus *Strophanthus glaber* erhalten und das er *Ouabin* genannt hat, kann nach neueren Untersuchungen desselben [1]) in Krystallen von dreierlei verschiedenem Wassergehalt, je nach der Temperatur, bei der das Krystallisiren vor sich geht, erhalten werden. Bei gewöhnlicher Temperatur entsteht die Verbindung $C_{30}H_{46}O_{12} 9 H_2O$. Die Löslichkeit dieser in Wasser ist 0,93 in 100 Th. bei 14,5. Beim Erhitzen mit Mineralsäuren bildet sich Rhamnose und eine rothe, harzartige Substanz. Fermente wirken auf das Glykosid nicht.

Bei oberflächlicher Prüfung lässt sich das *Strophanthin in den Samen am besten dadurch nachweisen,* dass der von den Schalen (durch Quellenlassen in Wasser locker gemacht) befreite Samenlappen mit Schwefelsäure übergossen grün gefärbt wird, welche Färbung noch besser hervortritt, wenn die Schwefelsäure von dem Samenkern mit Wasser abgespült wird. Die von der Ph. Helv. III. gestellte Forderung, dass 10 Tropfen Tinctura Strophanthi mit 10 Tropfen concentrirter Schwefelsäure gemischt eine bräunlichgelbe und nach einer Stunde eine rein grüne Färbung zeigen sollen, bedarf insofern einer Abänderung, als diese Grünfärbung erst eintritt, wenn Wasser über das Gemisch von Tinctur und Schwefelsäure geschichtet wird [2]).

Ein neues *Pfeilgift* aus Centralafrika, das von Stämmen am oberen Ubangi (rechter Nebenfluss des Kongo) auf der Jagd und im Kriege benutzt wird und Menschen in 10—15 Minuten zu tödten vermag, wird aus den Samen von *Strophanthus bracteatus* bereitet. Diese sind 13 mm lang, messen im grössten Querdurchmesser 3 mm und sind mit sehr feinen Haaren besetzt, die von dem filzigen Ueberzuge der Kombisamen ganz verschieden sind. *Strophanthus hispidus* liefert das Pfeilgift der Bambaras im französischen Sudan. Das Gift wird auf die abgeplattete, dreieckige, mit Widerhaken versehene, 25 cm lange eiserne Spitze der Pfeile gestrichen. Es bildet auf diesen eine harte, homogene, schwer zu zerkleinernde, dunkelbraune, bitter, adstringirend und etwas stechend schmeckende Masse. Das active Princip konnte nur

---

1) Compt. rend. T. 126, P. 346.
2) Ber. von Caesar u. Loretz Sept. 1898, 728.

amorph erhalten werden. Es ist ein Glykosid, das sich leicht in Alkohol löst, von Gerbsäure, Goldchlorid und salpetersaurem Quecksilberoxydul gefällt wird, aber mit den meisten Alkaloïdreagentien keine Niederschläge giebt. Neben dem activen amorphen Körper ist ein in Nadeln krystallisirender, in Wasser leicht löslicher, in Alkohol, Aether und Chloroform fast unlöslicher Körper vorhanden, der von den meisten Alkaloïdreagentien gefällt wird. Das Gift ist, wie alle Strophantuspfeilgifte, ein intensives Herzgift. Als Gegengift scheint nach Versuchen von Boinet [1]) örtlich Kaliumpermanganat am besten zu wirken, ist das Gift schon resorbirt, kann Morphin oder Chloral das tödliche Ende verzögern.

Strophanthin in Nerium Oleander. Bei der chemischen Untersuchung des Milchsaftes von Nerium Oleander isolirten Dubigadoux und Durieu [2]) durch Extraction des getrockneten Saftes mit Alkohol einen stark giftig wirkenden Körper in Form eines weissen krystallinischen Pulvers, der als Strophanthin erkannt wurde. Es ist, wie die Verfasser bemerken, das Vorkommen von Strophanthin im Oleander nicht gerade überraschend, da Nerium und Strophanthus derselben Familie (Apocyneae) angehören und in dieser wiederum eine Abtheilung, die Neriinae bilden.

Die Kendirfaser ist ein neuer Faserstoff, welcher in Russland neben anderen Verwendungsarten auch zur Darstellung von Papiergeld dient. Die Pflanze stammt aus Sibirien, wo sie „Kendir" oder „Turka" genannt wird. Nach den botanischen Gärten in Kew [3]) gelangten Samen, die nunmehr keimten und als von *Apocynum venetum* L. (*A. sibiricum*) abstammend identificirt wurden. Die Stengel sind ca. 4 Fuss hoch, entspringen aus einem kriechenden Rhizom und endigen in einer Blüthenrispe. Die absterbenden Stengel verbleiben am Stock und werden durch den Wind bis auf die sitzenbleibenden Fasern zerzaust. Diese Fasern sind ein ausgezeichnetes Textilmaterial, während die Rinde des Wurzelstockes als Gerbstoff Verwendung findet.

Apocynum cannabinum empfiehlt neuerdings Woodhull [4]) in grösseren Dosen als Diureticum. Die Apocynee erhöht einmal den Blutdruck, soll aber auch direct die Nieren reizen. In den Vereinigten Staaten ist Extractum Apocyni fluidum officinell

Eine *Vergiftung durch Oleanderblätter* hat ein französischer Militärarzt Parisien [5]) in Algier beobachten können. Es hatten nämlich zwei Soldaten in der Absicht, durch Vorschützen einer Krankheit Aufnahme in das Lazareth zu erlangen, etwa 1 Liter einer Abkochung von Oleanderblättern getrunken. Als sie zwei Stunden später dem Arzte zugeführt wurden, machten sie einen

1) Arch. de Phys. norm. T. 58, 952.
2) Journ. de Pharm. et Chim. 1898, VIII, 10.
3) Kew Bull. 1898, No. 140.
4) Brit. med. Journ. 11, 1897; vergl. d. Bericht 1896, S. 39.
5) Arch. de méd. et pharm. mil. 1898.

schwerkranken Eindruck. Sie klagten über heftiges Schwindelgefühl, Schläfrigkeit und starke kolikartige Schmerzen, der Gang war schwankend, die Haut von kaltem Schweiss bedeckt und gänzlich blutleer, fühlte sich kalt an und zeigte an Rumpf und Armen eine leichte Abnahme der Empfindlichkeit. Die Körperwärme betrug nur 36,3° C., während der Puls vermindert, verlangsamt und überaus schwach erschien. Die Pupillen erwiesen sich als weit und gegen Lichteinfall reactionslos. Es wurden Brechmittel und Jodtinctur in Wasser gegeben, worauf sich die bedrohlichen Erscheinungen verloren. Nach einem mehrstündigem Schlafe war alsdann allein noch eine allmählich schwindende Mattigkeit und heftige Kopfschmerzen vorhanden. Nach dieser Schilderung muss der wirksame Bestandtheil des Oleander, das Oleandrin, zu den narkotischen Giften gerechnet werden, von denen es sich in etwas allerdings durch seine mehr hervortretenden reizenden Eigenschaften unterscheidet.

Ueber Gelseminsäure. Während Th. G. Wormley eine aus der Wurzel von Gelsemium sempervirens erhaltene Substanz als „Gelseminsäure" bezeichnete, die später von Ch. Robbins als Aesculin erkannt wurde, wird dieser Körper von E. Schmidt[1]) mit dem β-Methyl-Aesculetin als völlig gleichartig angenommen. Sowohl in der Zusammensetzung, wie in den Eigenschaften stimmt diese Säure mit β-Methyl-Aesculetin: $C_9H_5(CH_3)O_4$ (Scopoletin-Eykmann, Chrysatropasäure-Kunz) überein. Behufs Darstellung der vermeintlichen Gelseminsäure wurde 1 kg Extractum Gelsemii sempervir. spirit. spiss. Merck in Wasser gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Der nach dem Abdestilliren des Aethers verbleibende krystallinische Rückstand wurde zunächst aus siedendem Wasser und alsdann aus siedendem Essigäther umkrystallisirt. Die fast farblosen, glänzenden Nadeln schmolzen bei 202—203° C., welchen Schmelzpunkt auch das aus Essigäther umkrystallisirte β-Methyl-Aesculetin zeigt. Die wässerige und alkoholische Lösung beider Körper fluoresciren besonders nach wenig Alkalizusatz mit prächtig blauer Farbe. Durch Entmethylirung der Gelseminsäure einerseits und des β-Methyl-Aesculetin andererseits wurden Körper von der Formel: $C_9H_6O_4$ gewonnen, die mit Aesculetin übereinstimmende Reactionen gaben und die im Folgenden näher beschrieben sind. Gelseminsäure und β-Methyl-Aesculetin: 1. Die wässerige und alkoholische Lösung zeigen die erwähnte blaue Fluorescenz. 2. Alkalische Kupfer- und ammoniakalische Silberlösung erleiden beim Erwärmen Reduction. 3. Goldchlorid ruft eine kobaltblaue Färbung hervor, unter gleichzeitiger oder allmählich eintretender Reduction. 4. Eisenchlorid färbt die wässerige Lösung grün. 5. Kaliumpermanganat zu einer nicht zu verdünnten Lösung zugefügt, ruft eine starke Grünfärbung hervor. Wird ersteres vorsichtig zu einer sehr stark verdünnten Lösung zugesetzt, so tritt

1) Arch. der Pharm. 1898, 324.

erst helle Grünfärbung auf, die bald dunkler wird. Auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure geht diese Grünfärbung in ein mehr oder minder tiefes Indigblau über. 6. Concentrirte Salpetersäure löst beide Präparate mit gelbrother Farbe, die auf Ammoniakzusatz in Blutroth übergeht. Körper $C_9H_6O_4$ und Aesculetin: 1. Die wässerige Lösung fluorescirt nur wenig. 2. In Aetzalkalilösung sind beide Verbindungen leicht und mit gelber Farbe löslich. 3. Eisenchlorid ruft in der wässerigen Lösung eine grüne Färbung hervor. 4. Alkalische Kupfer- und ammoniakalische Silberlösung erleiden beim Erwärmen Reduction. 5. Goldchlorid bedingt eine schwache Rothfärbung unter Goldabscheidung. 6. Kaliumpermanganat bewirkt eine bräunlichgrüne Färbung.

Die Structur von Gelsemium ist von J. D. Seiberling[1]) von dem neuen Gesichtspunkte aus studirt worden, dass man, um die Droge richtig zu charakterisiren, frisches Material zur Hand haben muss, und zwar solches, was im Freien nicht aber im Treibhause gewachsen ist. *Gelsemium sempervirens* (L.) Pers., (*G. nitidum* Mx., *Bignonia sempervirens* L.), ist eine holzige Kletterpflanze der Wälder der südlichen Vereinigten Staaten, Texas, Mexikos und Guatemalas. Der unterirdische Stamm ist hart, holzig, von verschiedener Länge, der oberirdische Stamm ist schlank, bis 20 und mehr Fuss hoch. Blätter perennirend, lanzettlich, kurz gestielt, opponirt. Blüthen gross, in gegenständigen axilen Büscheln, meist einzeln, bis zu sechs zusammenstehend. Kelch kurz, fünflappig, Krone gross, trichterförmig, dunkelgelb. Staubgefässe fünf, der Kronenbasis eingefügt. Frucht eine trockene, braune, septicid aufspringende Kapsel. Samen gross, geflügelt. Die Pflanze blüht im April; die Blüthen sind sehr wohlriechend und stark giftig. Nach Schumacher sollen die Markstrahlen zur Unterscheidung von Wurzel und Stamm dienen, der Autor kann ein diagnostisches Merkmal in den Markstrahlen nicht erblicken. Dagegen findet sich im Rhizom und Stamm im Marke ein inneres Phloem, welches der Wurzel fehlt. Das Rhizom unterscheidet sich vom Stamm nach Sayre dadurch, dass im Stamm relativ grosse Bastbündel nahe beim Holze direct an der Aussenseite des Kambiums zu finden sind, während im Rhizom der Bast nahe der Achse und mehr in Form eines Ringes, als in Bündel angeordnet sein soll; auch dieses Merkmal trifft nach Ansicht des Verf. nicht zu, er charakterisirt vielmehr wie folgt: Der überirdische Stamm ist bis $^1/_2$ Zoll dick, aussen fast glatt, längsrunzelig, innen weisslich, im Centrum etwas hohl. Epidermis bei älteren Pflanzen durch einen 4—6 schichtigen Kork ersetzt, darunter Kollenchym mit Chlorophyll. Das darunterliegende Parenchym ist stärkereich und enthält ausserdem Oel und Calciumoxalatkrystalle, Bastfasern lang, zu einem unterbrochenen Kreise angeordnet. Markstrahlen holzig, mit einfachen Poren, an der Peripherie acht Zellen breit. In den älteren Pflanzen ist das Phloem in vier Theile getheilt. Das Rhizom ist

1) Amer. Journ. of Pharm. 1898, No. 8.

aussen bräunlichgelb, innen gelb; Kork 18—20 schichtig, Kollenchym fehlt, das Parenchym enthält Oel, Stärke und Oxalatkrystalle. Bastfasern lang, etwas zahlreicher, Markstrahlen wie im Stamm, Phloem in älteren Pflanzen wie im Stamm getheilt, häufig excentrisch. Die Wurzel ist lang, aussen bräunlichgelb, innen gelb. Epidermis zeitig durch 16—18 zelligen Kork ersetzt. Kollenchym fehlt. Stärke und Oel vorhanden, Oxalatkrystalle in den Markstrahlen der Innenrinde. Secundäre Markstrahlen vorhanden. Das innere Phloem fehlt. Centrum nicht hohl.

Aquifoliaceae.

Ueber *Paraguay-Thee* sprach P. Siedler[1]) in der Octobersitzung der Deutschen Pharmaceutischen Gesellschaft. Von den historischen Daten, welche der Verf. brachte, ist von Interesse, dass die Spanier den Gebrauch des Thees bei ihrer Invasion in das festländische Amerika bereits vorfanden. Die älteste Quelle der pharmaceutischen Literatur, welche Verf. zur Verfügung stand, ist Beckmanns Physikal. ökonom. Bibliothek vom Jahre 1772, wo der Thee als „Prinos glaber" Erwähnung findet. Nach Loesener liefern Paraguay-Thee: *Ilex Paraguariensis* St. Hil. mit mehreren Varietäten, *I. amara* (vell.) Loes., *I. affinis* Gardn., *I. theaezans* Mart., *I. Cuyabensis* Reiss., *I. dumosa* Reiss., *I. diuretica* Mart., *I. conocarpa* Reiss., *I. Pseudotheca* Reiss., *I. Glazioviana* Loes., *I. Congonhinha* Loes., *I. Vitis Idaea* Loes., *I. poltorioides* Reiss., *I. chamaedrifolia* Reiss., *I. cognata* Reiss., *I. simplociformis* Reiss., *I. brevicuspis* Reiss., *Villarezia Congonha* (D. C.) Miers. und einige *Symplocus*-Arten. Als Verfälschung finden sich *I. amara, Myrsine umbellata* Mart., *M. floribunda* R. Br. und *Canella*-Arten. Ueber die Gewinnung der „Yerba" oder „Mate", wie der Thee in Südamerika heisst, bringt Verf. neue, mündlichen Mittheilungen eines paraguayischen Pflanzers entnommene Nachrichten. Hiernach stehen die immergrünen Bäume in den Wäldern vereinzelt oder in Gruppen. Die Ausbeutung der Wälder ist von der Regierung an einzelne Unternehmer oder Gesellschaften verpachtet. Es werden drei Sorten von Yerba bereitet. Die erste Sorte Waare der Europäer, „Caá miji", von Eingeborenen wie Weissen meist „prima Caá" genannt, wird nach der sogenannten „Jesuitenmethode" dargestellt, d. h. es werden zu ihrer Bereitung nur die jungen, diesjährigen Zweige verwendet. Man pflückt die Blätter davon ab und trocknet diese nebst den Stengeln an der Sonne, worauf die Waare in einem Schuppen aufgespeichert wird, um dann in Säcken zur Mühle gebracht zu werden, wo sie gestampft wird. Die so bereitete Waare besitzt grüne Farbe und feinen Geschmack. Auffallenderweise enthält sie wie jede der paraguayischen Sorten grosse Stengelstücke, die aber mit Absicht daringelassen resp. sogar hinzugemischt werden, angeblich um den Mate-Aufguss den adstringirenden Geschmack zu verleihen. Nur die

1) Ber d. D. pharm. Ges. 1898, Heft 8.

Rinde der Stengel schmeckt adstringirend, nicht das Holz, deshalb lässt man die Stengel möglichst intact und zerbricht sie meistens nur. Die zweite Sorte, ebenfalls für Europäer bereitet, die „secunda Caá" oder „Caá guazu" wird aus den vorjährigen Zweigen hergestellt, die mit den daranbleibenden Blättern an der Sonne getrocknet uud dann an Ort und Stelle mit den Händen zerrieben oder mit den Füssen auf einer Lehmtenne zerstampft und dann sofort in Säcke gepackt werden. Die dritte Sorte ist die der Eingeborenen. Zu ihrer Bereitung werden die abgebrochenen Zweige solange durch Flammen gezogen, welche man mit dem Copai-Holze erzeugt, bis die Blätter runzelig werden und nicht mehr schwitzen. Die Zweige werden dann in Form eines länglichen, ca. 1 Meter hohen Stapels auf der blossen Erde aufgeschichtet, worauf man auf der Windseite ein Feuer anmacht und den Stapel bis die Blätter trocken sind, was ca. 1½ Tage dauert, fortwährend wendet. Die grüne Farbe geht hierbei in Braun über und auch der bittere Geschmack geht zum Theil verloren. Nach dem Erkalten wird die Yerba durch Treten mit den blossen Füssen in ein grobes Pulver verwandelt, während die Zweige von Kindern zerbrochen und dem Pulver zugemischt werden. Der allgemeine Gebrauch des Paraguay-Thees in Südamerika ist bekannt; zur Zubereitung dient eine kleine mit Beschlag versehene Kürbisflasche; „Mate" genannt, von der der Name auch auf den Thee übergegangen ist. Getrunken wird der Aufguss durch ein Siebrohr Namens „Bombilla". In Argentinien werden pro Kopf der Bevölkerung von Mate jährlich ca. 13 engl. Pfund verbraucht, von Thee nur 2 Pfund, von Kaffee ¼ Pfund. Die „Yerba" bildet den werthvollsten Exportartikel Paraguays und die Haupteinnahmequelle des Staates. In Europa ist der Paraguay-Thee noch wenig eingeführt; er besitzt vor Thee und Kaffee gewisse Vorzüge, die ihn als werthvolles diätetisches Getränk erscheinen lassen. Er beseitigt das Gefühl der Erschlaffung und der Müdigkeit ohne einen erregenden Einfluss auf das Nervensystem auszuüben, er greift die Verdauungswege nicht an, da der Gerbstoff der Yerba thierische Haut nicht gerbt und Gelatine nicht fällt; von verschiedenen Autoren wird der Thee gegen Diabetes empfohlen, endlich soll er bei der Bekämpfung des Alkoholismus gute Dienste leisten. Der Geschmack des ersten Aufgusses ist mehr oder minder thranig und bitter, man schüttet den ersten Aufguss daher meistens fort. Die folgenden Aufgüsse schmecken dagegen angenehm theeartig. Von wirksamen Bestandtheilen der Mate kommen ausser Coffeïn noch Cholin, der eigenthümliche Gerbstoff, sowie Mangan- und Magnesiumsalze in Betracht. Siedler ermittelte den Coffeïngehalt einiger Handelssorten, indem er bei der Gelegenheit einige Methoden nachprüfte, welche neuerdings zur Bestimmung des Coffeïngehalts in Thee und Kolanüssen angegeben worden waren, und zwar das Verfahren von Keller mit Ammoniak und Chloroform, das von Dieterich (Kalk und Chloroform) und das von Schumm angegebene. Die beiden letzteren Methoden lieferten

befriedigende Resultate, doch wurde nach der Dieterich'schen Methode gearbeitet, da das damit gewonnene Coffeïn das relativ reinste zu sein schien. Die feingemahlene Droge wird mit etwas Wasser befeuchtet, mit ungelöschtem Kalk gemischt und im Soxhlet mit Chloroform extrahirt. Den nicht ganz bis zur Trockne eingeengten Rückstand der Chloroformlösung nimmt man mit warmer N.-Salzsäure auf, worauf man die Lösung in einen Scheidetrichter filtrirt, hier stark ammoniakalisch macht und mit Chloroform mehrmals ausschüttelt. Das Coffeïn bleibt nach dem Abdunsten des Chloroforms in hinreichend reinem Zustande zurück, um gewogen werden zu können. Auf diese Weise fand Siedler folgende Werthe: in Mate aus Brasilien I 0,72 % Coffeïn, II 0,48 %, III 0,32 %, aus Paraguay ohne Stengel 1,37 %, in M. von Dr. Salzmann übergeben 1,50 %. In der Litteratur findet sich die Angabe, dass die Stengel von *Ilex Paraguariensis* coffeïnfrei sind. Um diese Frage zu entscheiden, wurde eine Anzahl Stengel ausgesucht und wie oben behandelt; sie enthielten 0,52 % Coffeïn. Der Verfasser wünscht durch seine Mittheilungen von neuem auf ein diätetisches Mittel aus dem Pflanzenreiche aufmerksam zu machen, das sich in Folge seiner Wirksamkeit zur Einführung vielleicht besser eignet, als viele gangbare Reklamemittel.

Die Cultur des Mate aus Samen bot bisher unüberwindliche Schwierigkeiten, welche zum Theil auf dem Umstande beruhten, dass erfahrungsgemäss der Same erst den Darmkanal eines Vogels passirt haben muss, um keimfähig zu werden. Nach vielen misserfolgen ist es C. Jürgens [1]) endlich gelungen, den Samen dadurch keimfähig zu machen, dass er ihn 3 Minuten lang in rauchende Salzsäure bringt und dann mit Wasser auswäscht. Ueber die Anlage der Culturen giebt der Verf. dann weitere, sehr eingehende Auskunft. Was die Gewinnung des Mate betrifft, so ist diese in Brasilien noch so primitiv, wie vor 70 Jahren. Die Zweige werden abgehauen, durch Feuer gezogen, geräuchert, gähren gelassen, getrocknet und geschlagen, worauf die „Erva" zum Versandt fertig ist.

Im Anschluss an die ausführlichen und anschaulichen Schilderungen des Verf. empfiehlt Loesener den Anbau des Paraguay-Thees in unseren Kolonien, indem er von der Ansicht ausgeht, dass er sich bei uns im Falle rationeller Aufbereitung ebensogut einbürgern werde, wie die Kolapräparate. — An seine frühere Arbeit über Mate anknüpfend, theilt Loesener noch mit, dass sich die mit dem Namen „Eselsohr" belegte Sorte als zu *Ilex paraguariensis* St. Hil. zugehörig erwies, sowie, dass *Ilex brevicuspis* Reiss ebenfalls als eine Mate liefernde Sorte zu betrachten ist. Im Bau des Blattes ist sie *I. paraguariensis* St. Hil. sehr ähnlich, aber die Blätter sind dünner und besitzen im trockenen Zustande eine mehr ins Graue spielende Farbe. Die Zellen der einzelnen Gewebe sind beträchtlich kleiner, die Wände zarter; die oberen

1) Notizbl. d. bot. Gart. Berl. 1898, No. 11.

Epidermiszellen sind breiter als hoch, die Kutikula ist noch viel dünner, als bei ersterer Sorte.

Nach einem auf *Maté* bezüglichen Berichte aus Kew Bulletin unterscheidet man in Paraguay zwei Sorten dieses Genussmittels, die jedoch nicht nach ihrer botanischen Abstammung, sondern nach ihrer Bereitung verschieden sind. Beide Arten werden auf Oefen getrocknet, die eine, 'Mbonoviré, wird mit Stöcken in kleine Stücke zerschlagen, die zweite, Molida, nachher noch fein gemahlen. Der Staat bezog 1895 aus dem Exportzoll 16845 Pfund Sterling. Die Matéwälder waren früher Eigenthum des Staates, sind aber meist verkauft und in den Händen weniger Kapitalisten und Compagnien. Die Hälfte dieser sog. Yerbales besitzt die Industrial Paraguay Company, welche jährlich 400000 Arrobas (4512 Tons) exportirt. Man führt den Paraguaythee jetzt auch nach Europa aus, doch ist die Nachfrage gering, während man in den La Plata-Staaten, in Chile, Bolivia, einem Theile von Peru und in Südbrasilien noch immer das Nationalgetränk darstellt. In der argentinischen Republik werden nicht weniger als 27 Millionen Pfund jährlich konsumirt, was 13 Pfund auf den Kopf der Bevölkerung ausmacht, während von Thee nur 2 und von Kaffee nur ¼ Pfd. auf den Kopf kommt. Nach den neuesten physiologischen Untersuchungen von Mc. Kendrick und Harris [1]) besitzt der Maté vor dem Thee den Vorzug, dass ihm die erregende Action abgeht und er auch kurz vor dem Schlafengehen genommen werden kann, ohne störend zu wirken. Aufguss und Abkochung zeigen in Bezug auf den Geschmack wenig Abweichung.

Beiträge zur Kenntniss der Mate-Sorten des Handels von Ed. Polenske und W. Busse [2]). In seinem Bestimmungsschlüssel für die Blätter der Matepflanzen hat Loesener [3]) besonders die Beschaffenheit der oberen Epidermis herangezogen. Dagegen ist die untere Epidermis fast unberücksichtigt geblieben. Verff. fanden aber, dass für die Unterscheidung der Ilex dumosa var. montevideensis von einigen Formen der Ilex amara und die der letzteren untereinander gerade der Bau der unteren Epidermis von Belang ist. Sie fassen ihre diesbezüglichen Untersuchungsergebnisse in folgende Sätze zusammen: 1. Die Epidermis der Blattunterseite liefert für die anatomische Unterscheidung der Blätter einiger Matepflanzen, insbesondere verschiedener Varietäten und Formen von Ilex amara, die einzigen Anhaltspunkte. 2. Die Zellen der unteren Epidermis sind: a) polyedrisch, englumig, mit stark verdickten, vielgetüpfelten Wänden, auf der Flächenansicht an Steinzellen erinnernd bei Ilex dumosa var. montevideensis und I. amara var. latifolia f. microphylla; b) rundlich oder polyedrisch; Wände schwach verdickt und nur selten mit spaltenförmigen Tüpfeln bei I. amara var. longifolia; c) den Uebergang zwischen

1) Pharm. Journ. 1898, July 16, pag. 58.
2) Arb. Kais. Gesundheitsamt 1898, XV, 171.
3) d. Bericht 1896, 42.

a und b bildend bei I. amara var. latifolia f. corcovadensis; d) unregelmässig gestaltet, mit vielfach gewundenen, stark verdickten, nicht getüpfelten Wänden; geduldspielartig ineinander greifend bei I. amara var. angustifolia. 3. Bei Ilex dumosa var. guaranina besitzt auch die untere Epidermis geduldspielartige Zellenverbände. 4. Die Blätter von I. dumosa var. montevideensis und I. amara var. latifolia f. microphylla sind nur durch das verschieden Verhältniss zwischen der Dicke der oberen Epidermis und des Assimilationsgewebes zu unterscheiden; doch scheint auch dieses Merkmal nicht konstant zu sein. Da die gemachten Beobachtungen nur an verhältnissmässig beschränktem Material angestellt werden konnten, wäre eine Nachprüfung auf ihre Allgemeingültigkeit durchaus erwünscht. Die Ergebnisse der chemischen Untersuchung von 4 Proben Mate aus Brasilien waren folgende: Wasser 6,78—7,26 %, Asche 5,44—5,66 %; Gesammt-Extract 30,56—36,65 %; lösliche Mineralbestandtheile 3,95 bis 4,82 %; Gerbstoff 6,68—9,59 %; nichtgerbende lösliche organische Substanz 19,93—22,25 %; Coffeïn 0,50—0,88 %. In der Asche fanden sich 4,51—6,45 % Mangan als Manganoxyduloxyd und 3,00—4,21 % Eisenoxyd und Thonerde. Am meisten Gesammtextract, Gerbstoff und Coffeïn enthielt die beste Waare, am wenigsten die schlechteste.

Araliaceae.

Das Rhizom von Aralia californica, einer an den Flussläufen Californiens häufig vorkommenden Araliacee, wurde von Monroe[1]) auf seine chemischen Bestandtheile geprüft. Die dem Verf. zur Verfügung stehenden, knolligen Rhizome waren noch frisch, besassen einen aromatischen Geruch und wurden aus diesem Grunde in frischem Zustande zur Untersuchung verwendet. Diese wurde nach dem Schema der Dragendorff'schen Pflanzenanalyse ausgeführt und ergab ausser der Anwesenheit allgemeiner Pflanzenstoffe, wie Stärke, Zucker, Fett, Harz, Oxalat u. dergl. noch die Wahrscheinlichkeit, dass in dem Rhizom ein alkaloïdartiger Körper enthalten ist; auch wurden geringe Mengen eines gelblichen, neutralen, sehr aromatischen, ätherischen Oels erhalten.

Die Production von Ginseng auf Korea wurde von R. Wills[2]) besprochen. Hiernach bildet die Ginseng-Cultur die Hauptindustrie von Songdo, wo die Pflanze von Chinesen, Japanern wie Koreanern in gleicher Weise als Tonikum geschätzt wird. Die Sämlinge kommen reihenweise in hohe Beete, die durch ein ca. 3 Fuss hohes Rohr gegen Wind und Regen geschützt werden. Die Pflanze muss im Jugendstadium mehrere Male umgesetzt werden und bedarf bis zur Reife eines Zeitraums von 6—7 Jahren. Der sog. „rothe" Ginseng wird nur in Songdo und zwar für den auswärtigen Markt angebaut. Die Wurzeln werden in Weidenkörbe gethan,

1) Amer. Journ. of Pharm. vol. LXX, 1898, No. 10.
2) Pharm. Era Vol. XIX, 1898, No. 17.

welche in irdene Töpfe mit durchlöchertem Boden eingeschlossen werden. Diese setzt man dann über kochendes Wasser und lässt 1—2 Stunden, je nach dem Alter der Pflanze, dämpfen. Aus zwei Theilen weissen, naturellen Ginsengs gewinnt man auf diese Weise ca. 1 Theil gereinigten. Der „weisse" Ginseng wächst an verschiedenen anderen Theilen der Halbinsel und wird von den Koreanern in grossen Mengen als Universalheilmittel consumirt, gewöhnlich in der Form von Brühe. Die gedämpften Wurzeln werden in ein Tuch gewickelt und ausgepresst, worauf der Presssaft getrunken wird. Neuerdings wird, besonders durch die Missionare, viel Chinin nach Korea eingeführt, wodurch der Gebrauch von Ginseng etwas beschränkt worden ist.

Von einer wunderbaren Droge, welche in sich die geheimnissvollsten Kräfte vereinigen soll, wurde im Amer. Drugg. [1]) berichtet. Die Pflanze heisst nach Henry in China „San-chi" und wird dort als ausserordentlich wirksames Mittel bei Wunden, Kontusionen etc., sowie als hervorragendes Tonikum geschätzt und demgemäss mit mehreren Dollars p. Unze des Rhizoms bezahlt. Sie stammt, wie Ginseng, von einer *Panax*-Art, die noch nicht bestimmt zu sein scheint. Näheres wird nicht mitgetheilt.

Aristolochiaceae.

Asarum Canadense, „wilder Ingwer", scheint nach Henry Kraemer [2]) häufig verwechselt zu werden mit *Asarum reflexum,* einer von Bicknell neu aufgestellten Art. Die botanischen Merkmale der beiden fraglichen Arten werden in der Arbeit einander gegenübergestellt, auch wurden mehrere Habitusbilder gegeben. Es bleibt noch zu ermitteln, von welcher der beiden Pflanzen der wilde Ingwer des Handels stammt.

Aroideae.

Ueber *Donkin, eine giftige Aroidee Surinams* von J. F. Pool [3]). Donkin ist die engere englische Bezeichnung für die giftige Aroidee Dieffenbachia sequin. Scht. (Fam. Araceae), welche im feuchten Klima von Surinam üppig wächst. Der dicke Wurzelstock treibt einen aufrechten Stengel, die eiförmig langgezogenen, am Grunde abgerundeten Blätter haben einen Hauptnerv mit zahlreichen parallelen Nebennerven. Der Blüthenkolben ist von einer hellgrünen Spatha umgeben, welche mit jenem zur Hälfte verwachsen ist. Am freien Ende des Kolbens sitzen die männlichen, am unteren verwachsenen Theile desselben die weiblichen Blüthen. Die Frucht ist eine Beere. Die Pflanze hat in Surinam häufig Veranlassung zu Vergiftungen gegeben, herbeigeführt durch zahllose kleine, im

1) Amer. Drugg. and Pharm. Record. XXXII, 1898, No. 9.
2) Amer. Journ. of Pharm. 1898, No. 3.
3) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. 1898, Janr.

Parenchym liegende Krystallnadeln von oxalsaurem Kalk, besonders beim Vieh. Die feinen Nadeln dringen in Mund, Zunge und Kehle, bewirken ein heftiges Anschwellen der Theile und in Folge davon Erstickung. Als Gegenmittel dienen Syrup, süsses Oel und dergl.

Der Wurzelstock, welcher gleichfalls die Krystallnadeln enthält, ist als Verwechselung mit den Knollen von Colocasia (sogen. Dajers) gefunden, welche den Surinamesen das beliebte Gericht „Pong“ liefern. Die Blätter sind verwechselt mit denen von Arum esculentum, welche ein spinatartiges Gemüse bilden. Hager beschreibt die Pflanze als Calladium sequinum und als Heilmittel bei Brustkrankheiten. Varietäten der Pflanze werden in Holland als Ziergewächse gezogen.

Taroschnitte. In Japan, auf mehreren Südseeinseln, Westindien, Neuguinea etc. bereitet man aus den Knollen der *Colocasia antiquorum* Schott, welche im frischen Zustande scharf und giftig sein sollen, ein Gebäck von weisslicher Farbe, die Taroschnitte, deren sich die Eingeborenen auf Neu-Pommern und Neu-Guinea besonders als Nahrungsmittel zu bedienen. Anscheinend werden die Colocasia-Knollen zu einem Brei verrieben, dieser zu flachen Stücken geformt und auf Blechen schwach geröstet, wodurch Schärfe und Giftigkeit der Knollen völlig verloren gehen. An verdaulichen Stoffen enthalten die frischen Knollen 1,3 % Eiweiss, 14,2 % Kohlehydrate und 0,1 % Fett. Für die Taroschnitte giebt H. Thoms[1]) folgende procentische Werthe an: Wasser 11,59, Asche 2,33, Fett 0,28, Stärke 56,98, Stickstoffsubstanz 2,85. Behufs Bestimmung der Stärke wurde diese in Zucker übergeführt und die Zuckerlösung, welche schon nach einige Stunden zu gähren beginnt, sogleich titrirt bezw. nach Allihn bestimmt.

Asclepiadeae.

Ueber Gymnema silvestre R. Br. von Oefele[2]). Diese Pflanze, auch *Asclepias geminata* Rexbg. genannt, gehört zur Familie der Asclepiadeen, welche bekanntlich eine Unterfamilie der Apocyneen bildet und die durch ein ungegliedertes Milchgefässsystem ausgezeichnet sind. Die Apocyneen enthalten glykosidische Herzgifte, differente Alkaloïde und auch einen ungiftigen Schutzstoff mit sauren Eigenschaften, die Gymnemasäure. Letztere ist nicht dem ganzen Genus Gymnema gemein. Das Genus Gymnema zerfällt wieder in zwei getrennte Stämme, die Oefele Eugymnema und Microdenia nennt. Nur die erstere enthält die Vertreter, welche die mehr oder weniger eigenthümliche Wirkung auf die Geschmacksorgane hervorbringen. Als Träger der Gymnemasäure sind Gymnema silvestre und G. hirsutum zu betrachten; letztere enthält nur wenig Gymnemasäure, ist also als minderwerthig anzusehen. Erkannt wird dies durch eine Geschmacksprobe gegen Zucker und dann dadurch, dass der Xylemtheil des Stammes von G. silvestre auffallend anor-

1) Tropenpflanzer 1898 August. 2) Südd. Apoth.-Ztg. 1898, 213.

mal gebaut ist. Ob freilich letzteres eine einheitliche Species ist, muss noch dahingestellt bleiben. Nach Roxburgh ist es eine stark verholzte Schlingpflanze, die in Vorderindien wächst. Als Droge besteht sie grösstentheils aus Blättern, denen Stengelstücke und der Reife nahe Balgfrüchte beigemengt sind. Die stricknadeldicken Zweige, die manchmal noch die gegenständigen Blätter tragen, besitzen einen Markraum, der die Hälfte ihres Durchmessers einnimmt; das Mark schrumpft bald zusammen, so dass der Stengel mehr oder minder hohl wird. Das Holz ist weiss, mehr zäh als hart. Die Rinde ist gelbbraun und theilweise mit grauen Drüsenhaaren besetzt. Pharmakognostisch ist noch der anormale Bau des Holzkörpers bei G. silvestre wichtig. Derselbe zeigt Einbuchtungen von oft grosser Ausdehnung, die von phloëmartigen Elementen erfüllt sind. Ob überhaupt Gymnemablätter vorliegen, muss eine makroskopische Betrachtung derselben ergeben. Die 3—5 cm langen und 2—3 cm breiten Blätter sind elliptisch bis eiförmig; ihre Oberseite ist bedeutend dunkler grün gefärbt, als die grau grüne glänzende Unterseite. Die Blattstiele sind ca. 1 cm lang und mit zimmtbraunen, kurzen Wellhaaren besetzt. Sehr verbreitet ist fast durch alle Theile der Pflanze der Milchsaft von körnigem, gelblichem Aussehen. Er steht vielleicht in einem genetischen Zusammenhange mit der Gymnemasäure. Die unreifen Früchte, welche die Droge begleiten, gleichen denen unseres heimischen Cynanchum Vincetoxicum.

Radix Chlorostigmatis Stuckertiani. Diese Droge, in der Heimath Argentinien Tasi oder Tasillo genannt, stammt von Chlorostigma Stuckertianum; es werden mehrere Drogen mit dem Namen Tasi belegt; alle bewirken aber eine Vermehrung der Milchabsonderung. Die obengenannte Droge soll diese Wirkung am kräftigsten zeigen; die Anwendung erfolgt als Abkochung. Die Droge enthält ein Alkaloïd, Chlorostigmin [1]).

Aurantiaceae.

Den Ursprung des Wortes Orange erklärt K. Münch [2]): „Das Wort Orange geht in grader Linie auf das Sanskrit zurück, wo die Frucht nagrungo heisst. Daraus ist im Hindustan narunga geworden und die Araber lauteten das Wort in naranj um. Hieraus ward im Spanischen naranja und sodann im Italienischen orancia und in der Sprache der Provence orange. Die süsse Orange nennt der Italiener Portogallo". Der Hager-Fischer-Hartwich'sche Kommentar sagt darüber: „Die Urheimath des Pomeranzenbaumes scheint der Nordosten Indiens, Cochinchina und vielleicht die südlichen Provinzen Chinas zu sein. Der Sanskritname des Baumes ist ‚Nagarunga' und liegt allen europäischen Bezeichnungen zu Grunde." Die Geissler-Möller'sche Realencyklo-

1) Handelsbericht von E. Merck 1898.
2) Handelsbericht von H. Haensel.

pädie der Pharmacie giebt als Synonyme für Aurantium an: Narungi (sanskr.), Arancium, Arangium, Melarantium.

Cortex Aurantii recens. An Stelle der Fructus Aurantii (*Citrus vulgaris* Risso, *C. Bigaradia* Duhamel) ist in die neue Pharmacopoea Britannica 1898 die frische äussere Schale der Früchte von *Citrus Aurantium* var. *Bigaradia* Hook fil. aufgenommen worden. Der botanische Autor für *C. Aurantium* ist nicht hinzugesetzt worden. In der ersten Ausgabe der „Species Plantarum" beschrieb Linné im Jahre 1753, wie Druce [1]) mittheilt, die bittere Orange als *C. Aurantium* var. a, die süsse als *C. Aurantium* var. b, so dass ein Name für beide genügte. — Cortex Aurantii der 1885er Ausgabe wird jetzt Cortex Aurantii siccatus genannt.

Der *Zucker in Cortex Aurantii* ist nach Untersuchungen von Flatau und Labbé [2]) voraussichtlich als Mannose anzusprechen. Derselbe bildet in neutraler Lösung mit Bleiacetat einen Niederschlag, dagegen keine Reaction mit fuchsinschwefliger Säure.

Zusammensetzung von Succus Citri. Bei Gelegenheit der Untersuchung von Citronconserven hat A. Borntraeger [3]) auch den frischen Saft reifer und unreifer Citronen der Analyse unterworfen. Ausser der Polarisation, welche Theilstriche Ventzke für eine 0,2 m lange Schicht (1 = 2) der Säfte bei 18° anzeigt, beziehen sich seine Angaben auf Gramme Substanz in 100 cc der Flüssigkeiten.

	Reife Frucht	Unreife Frucht
Citronensäure (aus der Acidität berechnet)	7,25	7,70
„ als Calciumsalz gefällt	7,28	7,52
Weinsäure	fehlte	fehlte
Reducirender Zucker	0,75	0,21
Saccharose	0,19	0,78
Rohasche	0,384	0,486
Gesammtextract	8,87	9,30
Extract ohne Citronensäure und Zuckerarten	0,68	0,61
Beobachtete Drehung	— 1,7 (— 0° 36′)	+ 1,3 (+ 0° 27′)
Der Saccharose zukommende Drehung	+ 0,7	+ 3,0
Polarisation des reduzirend. Zuckers gefunden	— 2,4	— 1,7
Polarisation des reduzirend. Zuckers verlangt	— 0,9	— 0,26

Berberidaceae.

Dunstan und Henry [4]) untersuchten die Bestandtheile von *Podophyllum* und fanden, dass die des indischen Pod. Emodi und

1) The Brit. and Colon Drugg. 1898, No. 19.
2) Chem. Centralbl. 1898. I.
3) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungsm. 1898, 4.
4) Chem. Ztg: 1898, 22. 176.

des amerikanischen P. peltatum identisch sind. Der Hauptbestandtheil ist das Podophyllotoxin $C_{15}H_{14}O_6$, eine neutrale, krystallinische Substanz vom Schmelzpunkt 117°, welche als starkes Purgans wirkt. Mit Alkalien erhitzt wird es durch Hydratation in das Salz der Podophyllinsäure $C_{15}H_{16}O_7$ verwandelt. Die Säure verliert sehr leicht Wasser und geht in das mit dem Podophyllotoxin isomere, bei 227° schmelzende und optisch inactive Pikropodophyllin über. Dieses ist therapeutisch unwirksam. Beim Erwärmen mit wässerigen Alkalien geht es wieder in Podophyllinsäure über. — Der Farbstoff von Podophyllum, welchen Podwyssozki als Popophylloquercetin bezeichnet hat, wurde von den Verff. als identisch mit Quercetin, dem werthvollen Farbstoff der Quercitronenrinde erwiesen.

Indisches und amerikanisches Podophyllum-Harz lässt sich nach Ed. J. Millard [1]) auf folgende Weise unterscheiden: Zu 0,4 g Harz giebt man in einem Reagensglase 3 cc verdünnten Alkohol vom spec. Gew. 0,920 und 9—10 Tropfen Kalilauge und schwenkt sanft um. Ist indisches Harz vorhanden, so wird das Gemisch in wenigen Secunden zu einer halbfesten, gelatinösen Masse, so dass das Reagensglas umgedreht werden kann. Bleibt das Gemisch flüssig, so erhitzt man bis zum beginnenden Kochen, worauf es dann nach dem Aufkochen gelatinirt. Das officinelle Harz giebt, auf gleiche Weise behandelt, eine dunkele Flüssigkeit, welche selbst nach einigen Tagen noch nicht gelatinirt. Eine Tinctur des indischen Harzes kann erkannt werden durch Eindampfen von 20 cc zur Trockene und Erwärmen mit Spiritus und Alkali wie oben. Seitdem man erfahren hat, dass das indische *Podophyllum emodi* mehr Harz abgiebt als die amerikanische Pflanze, wird die Zufuhr von indischem Harz, welchem ebenfalls unter dem Namen „Podophyllin“ eingeführt wird, immer grösser. Vor Jahresfrist warnte daher E. Merck vor der Verwendung des gelblichgrünen Podophyllins, indem er als Kriterium guten Harzes zugleich dessen Löslichkeit in Alkohol 1 : 10 und Ammoniak 1 : 100 angiebt Der Verf. hält jedoch weder die Farbe noch die Löslichkeit in Alkohol oder Ammoniak für hinreichende Kennzeichen, da sich auch bei guter Zerreibung das Harz von P. emodi in Alkohol völlig löst und andererseits das officinelle Harz in Ammoniak im Verhältniss von 1 : 100 nicht völlig löslich ist.

Bignoniaceae.

Oroxylum indicum, eine in Ostindien heimische Bignoniacee, liefert in der Wurzel nach C. Hartwich eine seit langer Zeit äusserlich bei Rheumatismus, innerlich mit Opium als Sudorificum, auch als Adstringens und Tonicum bei Dysenterie angewendete Droge. Nach Ledger [1]) finden auch die Samen der Pflanze Verwendung und zwar unter dem Namen „Damree“ als Mittel

1) Pharm. Journ. 1898, No. 1448.
2) Durch Brit. and Col. Drugg. XXXIV, No. 13.

gegen den Ringwurm des Viehes. Es wurde aus den Samen ein Alkaloïd isolirt, welches Hooper als identisch mit dem bereits früher aus der Rinde dargestellten Oroxylin ansieht.

Borragineae.

Ueber giftig wirkende Alkaloïde einiger Borragineen von Karl Greimer[1]). Von mehreren Forschern war bereits früher in einigen Borragineenarten eine giftig wirkende Substanz nachgewiesen worden. Die Wirkung derselben wird indessen verschieden geschildert: einerseits wird den Extracten von Anchusa officinalis und Echium vulgare eine curareartige Giftwirkung zugeschrieben, andererseits wird behauptet, dass in Cynoglossum, in Echium und Heliotropium europaeum ein Alkaloïd enthalten sei, welches eine narkotische, das Centralnervensystem lähmende Wirkung ausübe. Auf Verananlassung von Gaehtgens hat der Verf. neue Untersuchungen in dieser Richtung angestellt. Es gelang nicht, durch Ausschütteln des wässerigen Extractes der Pflanzentheile mittelst Chloroform ein reines Alkaloïd zu gewinnen, hingegen liess sich durch Quecksilberchlorid in alkoholischer Lösung aus dem Extract eine krystallinische Doppelverbindung herstellen, welche mit Leichtigkeit in das Platindoppelsalz übergeführt werden konnte. Letzteres diente zur Darstellung des Chlorhydrates eines Alkaloïdes, welches ausgesprochene Curarewirkung zeigte. Das Alkaloïd wird vom Verfasser Cynoglossin genannt, da er es zuerst aus Cynoglossum officinale gewonnen hatte. Dieselbe Verbindung liess sich aus Anchusa officinalis und Echium vulgare isoliren. Die Platinsalze wurden der Elementaranalyse unterworfen, auch wurden sie krystallographisch bestimmt. Die Wirkung der aus den genannten Pflanzen gewonnenen Alkaloïde war die gleiche. Ein auf gleichem Wege, wie oben angegeben, aus Symphytum officinale isolirtes Alkaloïd wirkte hingegen nicht curareartig auf die Nervenendigungen, sondern lähmend auf das Centralnervensystem, während es in seinem chemischen Verhalten vollständig mit dem Cynoglossin übereinstimmte. Es wird vorläufig vom Verf. als Symphyto-Cynoglossin vom Cynoglossin unterschieden. Das Cynoglossin ist aber nicht der einzige giftigwirkende Bestandtheil der untersuchten Borragineen. Durch Versetzen des Filtrates von dem durch Platinchlorid in der alkoholischen Lösung erzeugten Niederschlage mit Aether entsteht eine reichliche Fällung, aus welcher sich ein Glykoalkaloïd isoliren lässt, welches in chemischer Beziehung an das Solanin erinnert. Es konnte aus allen vier untersuchten Borragineen gewonnen werden. In pharmakologischer Beziehung ist es durch eine auf das Centralnervensystem gerichtete, lähmende Wirkung ausgezeichnet. Es wird mit dem Namen Consolidin bezeichnet. Beim Behandeln mit Säuren spaltet des Consolidin Glykose ab und liefert dabei ein neues Alkaloïd, das Consolicin, welches aus

---

1) Arch. f. exper. Pathologie u. Pharmakol. 1898, 287.

der alkalisch gemachten Lösung mit Chloroform ausgeschüttelt werden kann. Das Chlorhydrat wurde krystallisirt erhalten. Die Wirkung dieses Alkaloïds ist qualitativ derjenigen des Consolidins ähnlich, aber dreimal stärker als bei jenem. Es ist anscheinend auch präformirt in den genannten Pflanzen vorhanden. Die Widersprüche der verschiedenen Forscher, welche sich früher mit einzelnen dieser Pflanzen beschäftigten, lassen sich durch das von dem Verfasser konstatirte Vorhandensein verschiedener Alkaloïde in den Borragineen erklären.

Ueber die *alkanninhaltigen Borragineen Nordamerikas* lieferte J. B. S. Norton[1]) Notizen. Besonders reich an Alkannin scheint davon *Plagiobothrys arizonicus* Greene zu sein, welche die Wolle am Kopfe der sie fressenden Schafe roth färbt und daher den Namen Blutportulak führt. In dieser Pflanze findet es sich in Stamm, Wurzeln und Blättern. Dasselbe ist bei P. tenellus der Fall, während bei P. nothofulvus und canescens nur die Blätter alkanninhaltig sind, und P. Torrevi mitunter sehr viel, mitunter gar kein Alkannin enthielt. P. ursinus soll nach Gray kein Alkannin führen, wohl aber die südamerikanischen Plagiobothrys tinctoria Gray. Aus anderen Gattungen der gedachten Familie enthalten die Blätter von Echium vulgare, Erytrichum glomeratum, Krynitznia barbigera reichlich Alkannin, K. californica nur wenig, K. maritima, K. micrantha, K. pterocarya, Lithospermum multiflorum, L. strictum, L. spathulatum, L. hirtum, L. canescens und L. angustifolium nicht sehr reichlich.

Burseraceae.

Unter dem Namen *Räucher-Bäume* sind in Westindien, wie im Kew Bulletin[2]) misgetheilt wird, folgende Bäume bekannt: *Bursera gummifera* L., auf Jamaika „Birch tree", auf den Windward- und Leeward-Inseln „Gommior", auf St. Vincent „Turpentine tree" genannt, ein hoher schlanker Baum, von dem alle Theile ein Harz ausscheiden, das als Substitut für Mastix in der Lackfabrikation Verwendung findet. (Nach Hartwichs Werk über die neuen Arzneidrogen kam das Harz früher als Chibruharz oder Gomartgummi in den Handel. Die Blätter sind nach H. ein Wurmmittel, die Rinde wird gegen Gonorrhöe und als Anthelminthicum verwendet, das Samenöl dient gegen Lungenleiden. (Ref. der Apoth.-Ztg.).

Dacryodis hexandra Grieseb. „Mountain incense tree", „the Gommier", bildet auf Dominica einen bis 150 Fuss hohen Baum, dessen Harz als „Gum opal" nach Kew gelangt ist. (Nach Dragendorff, „Heilpflanzen", soll das Harz eine Art Elemiharz sein.)

Protium guianense March. (*Icica heptaphylla* Grieseb.), in St. Lucia „Gommie l'encens" genannt, liefert ein aromatisches Harz namens „Tacamahaca oleosa incoloris". Die Heimath des

1) Amer. Journ. of Pharm. 1898, July 346. 2) 1898, No. 141.

Baumes ist Westindien und Südamerika mit Brasilien. (In Dragendorffs Werk findet sich die Angabe, dass das Harz als „Weihrauch von Cayenne" verkauft wird und zum Räuchern sowie gegen Blennorrhöen verwendet wird.

In Fortsetzung seiner Untersuchungen über die Secrete hat Tschirch das *Olibanum* von Halbey[1]) bearbeiten lassen. Die gepulverte Droge wurde auf dem Dampfbade, später im Soxhlet mit 90 %igem Alkohol ausgezogen, die Lösung auf ein Drittel concentrirt und unter Umrühren in schwach salzsaures Wasser gegossen. Das Harz schied sich als hellgelbe, schmierig-weisse Masse aus. Das Wasser färbte sich gelb und schmeckte stark bitter, das Fällen und Malaxiren des Harzes wurde deshalb noch mehrmals wiederholt, bis der Geschmack nach Bitterstoff verschwand. Dann wurde die Lösung des letzteren vorsichtig eingeengt und mit Aether ausgeschüttelt. Das Reinharz bildete eine hellgelbe, mit russender Flamme ohne Rückstand verbrennende Masse, die sich in Alkohol, Aether etc. leicht, in Benzol und Petroläther schwer löste und im übrigen im Allgemeinen den Reactionen entsprach, die Hirschsohn angiebt. Aus dem Reinharz isolirte Verf. folgende Bestandtheile. Boswellinsäure, $C_{32}H_{52}O_4$, ein voluminöses, bei 142—150° schmelzendes Pulver, dessen Baryum- und Kupfersalz dargestellt wurde. Die Boswellinsäure war zum kleinen Theil als Ester gebunden. Olibanoresen, $(C_{14}H_{22}O)n$, Olibanumgummi, Bassorin, Bitterstoff und ätherisches Oel. Den Schluss der Arbeit bildet eine Zusammenstellung allgemeiner Ergebnisse der Tschirch'schen Harzforschung und eine Tabelle, in welcher das Verhalten von Harzbestandtheilen gegenüber den Cholesterinreactionen wiedergegeben ist.

Myrrha. Die Annahme, dass Balsamodendron Myrrha N. ab E. nur die einzige Stammpflanze der officin. Myrrhe sei, erscheint nach P. Siedler[2]) stark erschüttert. Es wird auf die letzten Forschungen von Schweinfurth und Deflers hingewiesen, die als Mutterpflanze der aus dem Fadhli-Gebiet und dem türkischen Yemen in den Handel gebrachten Myrrhe fast einwandfrei die Commiphora abyssinica Engler ergeben haben. Die Yemen-Myrrhe wird von Hadeïda aus versendet und ist die beste Handelssorte. Anderer Ansicht sind Dyer, Director des botanischen Gartens in Kew, welcher die Fadhli-Myrrhe von Balsamodendron Myrrha, die Yemen-Myrrhe von Commiphora simplicifolia, und Holmes, welcher die arabische Myrrhe überhaupt nur von B. Myrrha herleitet; nach Letzterem kämen Commiphora abyssinica, C. simplicifolia und C. Schimperi nicht in Frage. Auf Grund eigener Studien hält Siedler die Aufzeichnungen der beiden ersten Autoren durchaus nicht für entkräftet. Die Herkunft der Somali-Myrrhe blieb unerörtert.

1) Arch. d. Pharm. Bd. 236, 1898, 487. 2) Apoth.-Ztg. 1898.

Cacteae.

A. Heffter[1]) berichtete über *Pellote*, ein interessantes Berauschungsmittel aus der Familie der Cacteen. Als Stammpflanze des echten Pellote erklärte Verf. früher Anhalonium Williamsi und Anhalonium Lewinii, welche er nur als eine Varietät der ersteren betrachtete. Während aber A. Will. ein Alkaloïd, das Pellotin, enthält, findet man in A. Lewinii vier Pflanzenbasen, von denen keine in leicht ersichtlicher Verwandtschaft zu ersterem steht. Botanisch sind beide kaum zu unterscheiden, sehr gut aber chemisch, da niemals in A. Williamsi eins der Lewinii-Alkaloïde nachgewiesen werden konnte. Heffter erklärt nunmehr, dass nur A. Lewinii den echten Pellote darstellt. Pellote wird entweder frisch verzehrt oder, was die Regel ist, zermahlen und mit Wasser gemischt; Pellotin bringt einen Rauschzustand nicht hervor, während dies beim Pellote der Fall ist. Aus dem chemischen Theile der Untersuchung des Verf. dürfte nachstehendes allgemeiner interessiren: Pellotin wurde aus Anhalonium Williamsi isolirt, welches etwa 0,75 bis 0,90 % enthält. Es krystallisirt in kleinen, schwach gelblich gefärbten Prismen von der Formel $C_{13}H_{19}NO_3$, die in Wasser leicht löslich sind. Es ist eine tertiäre Base und bildet ein in grossen, weissen Prismen krystallisirendes Pellotinjodmethylat $C_{13}H_{19}NO_3 . CH_3J$. — Ausserdem enthält Anh. Williamsi noch Spuren eines flüchtigen Alkaloïds, das jedoch noch nicht in hinreichender Menge gefasst werden konnte. Pellotin scheint als äpfelsaures Salz in der Pflanze vorzukommen; eine andere organische Säure wurde nicht erhalten. Anhalonium Lewinii enthält, wie schon oben erwähnt, vier Alkaloïde, welche vorzugsweise in dem oberirdischen Theile der Pflanze localisirt sind: Mezcalin $C_{11}H_{17}NO_3$ bildet ein feines, weisses, aus mikroskopischen Nadeln bestehendes Pulver. Es ist eine sehr starke und zwar eine tertiäre Base, dessen Sulfat $(C_{11}H_{17}NO_3)_2 H_2SO_4 + 2H_2O$ stark glänzende, flache Prismen darstellt. Anhalonidin $C_{12}H_{15}NO_3$ ist in Wasser sehr leicht löslich, mit Chloroform ausgeschüttelt, aus dem Verdunstungsrückstande mit heissem Benzol aufgenommen, krystallisirt es in gelblichen, sehr kleinen Octaëdern. Es bildet leicht Salze, ist eine tertiäre Base und enthält zwei Methoxylgruppen. Anhalonin $C_{12}H_{15}NO_3$, isomer mit dem vorigen, ist bereits von Lewin beschrieben worden. Es ist eine secundäre Base; beim Behandeln mit Jodmethyl entsteht keine Ammoniumbase, sondern ein methylirtes Anhalonin. Lophophorin $C_{13}H_{17}NO_3$ ist das vierte Alkaloïd. Es wurde bisher nur in geringen Mengen in Gestalt farbloser öliger Tropfen erhalten. Das Chlorhydrat $C_{13}H_{17}NO_3$ bildet kugelförmige Aggregate von mikroskopischen Nädelchen, die in Wasser und heissem Alkohol sehr leicht löslich sind. Bezüglich der Constitution desselben konnte bis jetzt nur ermittelt werden, dass ein Sauerstoffatom in einer Methoxylgruppe vorhanden ist.

---

1) Archiv f. Pharmakol. u. Path. 1898, 40. 385.

Im Anschluss an frühere Mittheilungen berichtete A. Heffter[1] weiter über *Cacteenalkaloïde.* Pellotinjodhydrat $C_{13}H_{19}NO_3.HJ$ durch Einleiten von trocknem Jodwasserstoff in eine ätherische Pellotinlösung erhalten, bildet kleine, schwach gelblich gefärbte Prismen, die in Aether unlöslich, in Wasser leicht, in Alkohol schwer löslich sind. Aus Anhalonium Lewinii erhielt der Verf.: 1. Mezkalin $C_{11}H_{17}NO_3$, dessen Chlorhydrat wasserfrei in feinen, weissen Nadeln krystallisirt, die in Wasser sehr leicht löslich sind. Das Jodhydrat bildet grosse, wasserhelle Platten. 2. Anhalonidin $C_{12}H_{15}NO_3$, kleine, in Wasser leicht lösliche Oktaeder. Das Chlorhydrat krystallisirt in harten, durchsichtigen, wasserfreien Prismen. Das Sulfat $(C_{12}H_{15}NO_3)_2H_2SO_4$ bildet weisse, dünne, zu Kugeln vereinigte Prismen. Das Anhalonidin enthält zwei Methoxylgruppen. 3. Anhalonin ist der vorigen Verbindung isomer. Es ist eine secundäre Base. Das Jodhydrat bildet sich beim Einleiten von trocknem Jodwasserstoff in eine ätherische Anhaloninlösung und krystallisirt in gelblich gefärbten Nadeln, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Von den 3 Sauerstoffatomen des Anhalonins ist eins in einer Methoxylgruppe vorhanden; über die beiden andern konnte bisher nichts ermittelt werden. 4. Lophophorin $C_{13}H_{17}NO_3$ ist bisher nicht krystallinisch erhalten worden, sondern nur in Form von farblosen Tropfen. Das Chlorhydrat krystallisirt aus Alkohol in kugelförmigen Aggregaten von weissen, mikroskopischen Nädelchen ohne Krystallwasser. Bezüglich der Constitution des Lophophorins konnte bis jetzt nur festgestellt werden, dass ein Sauerstoffatom in einem Methoxyl vorhanden ist. Da die freie Base sich in Kali- und Natronlauge nicht löst, dürfte keines der beiden übrigen Sauerstoffatome in einer Hydroxylgruppe gebunden sein.

Die Blüthen des Cereus grandiflorus, welche bekanntlich neuerdings auch alz Arzneimittel Verwendung finden, lassen sich nach Sawson[2] durch Alkohol allein wegen dessen Hygroskopicität nicht conserviren, ohne die natürliche Farbe zu verlieren. Bessere Conservirungsflüssigkeiten sind folgende: Man sättigt 1 Theil 95 %igen Alkohols mit Salicylsäure und giebt 4 Vol. dest. Wassers hinzu. In diese Flüssigkeit bringt man die Blüthe und schliesst das Gefäss. — Eine andere Conservirungsflüssigkeit ist folgende: Natr. carbon. 1, Acid. salicyl 1, Alum. plv. 1, Aq. dest. 200. Misce, solve et filtra.

Ueber echten und falschen Cactus grandiflorus berichtete G. Sharp[3]. Der Verf. nahm seine Untersuchungen aus dem Grunde auf, weil er bei mehreren Bezügen Drogen von ganz verschiedener Beschaffenheit und Wirkung erhalten hatte. Bald erhielt er im Handel grünliche, bald bräunliche Tincturen oder Fluidextract. Die Verwechselung kommt jedenfalls daher, dass Opuntia vulgaris auch Cactus opuntia L. genannt wird. In Cereus (Cactus) grandi-

---

1) Ber. d. D. chem. Ges. 1898, 31. 1193. 2) Nat. Drugg.
3) Pharm. Journ. 1897, No. 1434.

florus wurde von Bonnett und Bay-Tessier ein Alkaloïd gefunden, welches sie „Cactin" nannten. Farr fand in der Droge neben anderen Substanzen glykosidische, harzige Körper und ebenfalls geringe Mengen eines Alkaloids. Verf. konnte indessen im Fluidextract der Droge kein Alkaloïd nachweisen. In Opuntia will Farr eine geringe Alkaloïdreaction wie eine schwache Reduction Fehling'scher Lösung gefunden haben. Er wies die Anwesenheit mehrerer Harze nach. Verf. fand kein Alkaloïd in den blühenden Zweigen aber einen Farbstoff (Xanthophyll?), welcher den alkoholischen Auszügen und Extracten ihre Färbung verleiht. Cereus grandiflorus wurde seit langer Zeit von den Bewohnern Westindiens bei Wassersucht angewendet, Opuntia ebenso als Dekokt. Da Wassersucht häufig von Herzleiden herrührt, lag der Gedanke nahe, die Drogen, wie es jetzt geschieht, gegen Herzleiden anzuwenden.

Caesalpiniaceae.

Der Johannisbrotbaum. Carob-, Algaroba- oder Locustusbohnenbaum besitzt bekanntlich für die südeuropäischen Länder nicht unerheblichen volkswirthschaftlichen Werth, insofern als seine Früchte nicht nur der ärmeren Bevölkerung als Nahrungsmittel dienen, sondern auch ein ausgezeichnetes Futter für Hausthiere bilden. Die Samen werden zur Bereitung von Schleim benutzt. Ein Bericht von Neville Rolfe[1]) über die Cultur des Baumes enthält viel interessantes Material. Hiernach gedeiht Ceratonia siliqua im Mittelmeergebiete an vielen Orten, wo nichts anderes wächst. In Neapel sät man die Samen im Februar und März aus; sie keimen sehr unregelmässig. Im November setzt man die stärkeren Sämlinge in Töpfe; die fünfjährigen Pflanzen sind zum Auspflanzen geeignet; in die Zwischenräume bringt man Gartengewächse. Ist die Pflanze erstarkt, so wird sie durch Pfropfen oder Okuliren veredelt; die beiden besten Arten heissen „Honigbeutel", die eine erzeugt lange, schmale, die andere kurze, breite Früchte. Die veredelten Bäume bringen in der Regel nur weibliche Blüthen hervor, die nicht veredelten männliche. Wo diese vorwiegen, kann natürlich von einer lohnenden Ernte keine Rede sein; thatsächlich war dies der Grund, aus welchem in Sicilien eine Pflanzung keine Ernte gab. Der Hauptdistrict der Johannisbrotcultur in Italien ist die Barigegend am Adriatischen Meere. Dort sieht man den Baum in jedem Garten, häufig auch auf den Bergen. Der Prinz von Belmonte hat bei seiner Besitzung nahe bei den Ruinen von Paestum eine Allee der Bäume, welche wohl einzig dasteht. Der grösste der Bäume hat 82 cm Stammumfang, er ist 18 Jahre alt, besitzt eine Krone von 6—7 m Durchmesser und ist 4—5 m hoch. Jeder Baum giebt jährlich ca. 50 kg Früchte. Die ausgedehntesten Pflanzungen finden sich bei Licosa und Tresina, wo zusammen ca. 8500 Bäume in Cultur sind. Die

1) Kew Bull. 1898. No. 140.

Cultur breitet sich über die sterilen Hügel Italiens immer mehr aus und wird vom Verf. auch für Südafrika empfohlen.

Den Samen von Ceratonia siliqua hat Marlière[1]) namentlich in Bezug auf die eigenthümlich dicken Membranen der Zellen des Endosperms untersucht. Ursprünglich besteht die Zelle nur aus Cellulose mit nur einer Spur von Pektinstoffen. Nach der secundären Verdickung ist eine äussere und eine innere Schicht von Cellulose vorhanden, und zwischen beiden eine durch Metamorphose der Cellulose entstandene dicke schleimige Schicht, in der anfangs noch Reste der Cellulose sich befinden, die aber allmählich ganz verschwinden. Nur die netzartige Structur der Zellwandungen bleibt in der Schleimschicht auch bei der Reife der Samen erhalten. Der Schleim ist rechtsdrehend und liefert durch Hydration in Gegenwart von Säuren 68 % Glykose, 19 % Lävulose und 12,13 % Galaktose.

Beiträge zur Kenntniss der wirksamen Bestandtheile von Cortex Frangulae, Radix Rhei und Folia Sennae von Aweng[2]). Aus den Sennesblättern lassen sich wenig sekundäre Glykoside neben viel primären gewinnen. Bei der Hydrolyse erhielt Verf. zu 3 % eines in Alkalien und concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe löslichen Spaltungsproducts, von welchen sich eine kleine Menge eines in Alkalien mit kirschrother Farbe löslichen Körpers, wahrscheinlich Emodin, abtrennen lässt. Der grösste Theil der Spaltungsproducte besteht aus einem, dem Frangularhamnetin sehr ähnlichen, wenn nicht identischen Körper. Die unangenehme Nebenwirkung gewisser Sennasorten schreibt Verf. einem Fermente zu. Sowohl von Rhabarber wie von Senna hat Verf. durch Erschöpfen mit 60 % Alkohol, Eindampfen und Wiederaufnehmen mit kaltem Wasser ebenso wie aus Frangula glycerinhaltige Fluidextracte dargestellt, welche frei sind von schleimigen Bestandtheilen und sich zur Darstellung von Rhabarber- resp. Senna-Sirup und Wein eignen dürften. Dieselben lassen sich auch direct als Fluidextract verwenden; sie sind haltbar und von constanter Wirksamkeit.

Ueber einen Fall von Copaivavergiftung berichtete W. H. Tompson[3]).

Cannabineae.

Indischer Hanf kommt bekanntlich im Handel nicht selten in untergeordneter Qualität vor. Im Hinblick hierauf hat Prain[4]) die Behandlung der Droge studirt; er fand, dass ein luftdichter Verschluss des „Ganja" (der besten Handelssorte) unzweckmässig ist, da die Droge hierdurch ranzig und zum Rauchen unbrauchbar wird. Am besten hält sich die Droge in hölzernen Gefässen mit

1) La Cellule, Vol. 13, pag. 1; Pharm. Journ. 1898, 164.
2) Schw. Wchschr. Pharm. u. Chem. 1898, No. 40
3) Brit. med. Journ. 1897, d. Monatsh. f. pr. Derm. 1898, S. 422.
4) Chem. and Drugg. 1898, No. 929.

Löchern; sie kann auf diese Weise mehrere Jahre ohne Veränderung aufbewahrt werden. Der Verf. geht darauf näher auf die Arbeit von Lapin (Dorpat) ein, welcher als wirksame Substanz des Hanfs einen Körper isolirt hatte, den er „Cannabindol" nannte. Nach Ansicht des Verf. ist dieser Körper identisch mit dem „Cannabinol", das von Wood, Spivey und Easterfield aus dem „Charras" auf weit einfacherem Wege dargestellt worden war. Prain hält es übrigens für unwahrscheinlich, dass eine so schwer zersetzbare Substanz wie das Cannabinol der Träger der Wirksamkeit der in dieser Hinsicht so leicht veränderlichen Droge sein könne.

Der toxische Harzbestandtheil des indischen Hanfes, das Cannabinol, ist von Wood, Spivey und Easterfield[1]) eingehender untersucht worden. Dieselben bestätigen die Formel $C_{18}H_{24}O_2$ auf Grund der Dampfdichtebestimmung, fanden, dass der Körper bei ca. 400° unter geringer Zersetzung siedet, eine Hydroxylgruppe enthält, bei der Reduction mittelst Jodwasserstoffsäure im geschlossenen Rohr zu einem Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{20}$ führt und bei langanhaltendem Sieden in einen Kohlenwasserstoff $C_{10}H_{16}$ übergeht.

Oleum Cannabis indic. coct., ein persisches Hanfpräparat, wird nach Bonati in Persien dadurch gewonnen, dass man die frischen Blüthenspitzen des indischen Hanfes mit Butter oder Süssmandelöl aufkocht und auspresst. Die schlaferregenden Wirkungen dieses Oeles sind äusserst stark; es dient sehr oft als Hülfsmittel bei grösseren Verbrechen, da schon eine kleine Dosis, welche man den Speisen beimischt, ohne dass sich aus dem Geschmack die Wirkung ahnen lässt, genügt, um eine ganze Familie für 24—72 Stunden in einen tiefen Schlaf zu versetzen. Jedoch wird dieses Präparat nicht im Handel getroffen, sondern nur von einigen Derwischen, welche es zu ihrem eigenen Gebrauche verwenden, hergestellt. Ein von ihnen damit bereitetes Electuarium hat, in sehr kleinen Mengen genommen, aufheiternde und in Extase versetzende Eigenschaften[2]).

Eine Art Monographie des Hopfens brachte W. Keller[3]). Es wird darin die Morphologie der Pflanze, insbesondere der Fruchtstände eingehend behandelt, auch wird auf die Chemie und die Aufbereitung des Hopfens näher eingegangen. Von neueren Analysen finden sich mehrere wiedergegeben, u. a. auch die folgende des berühmten Saazer Hopfens: Wasser 9,90, ätherisches Hopfenöl 0,13, in Weingeist Lösliches 20,12, davon Harz 14,57, organische Stoffe und Asche des Weingeistrückstandes 11,24, in Wasser Lösliches 5,42, Gerbsäure im Wasserauszuge 2,52, Asche (kohlensäurefrei) 10,01, Kohlensäure in 100 Asche 8,71, Sand 0,91.

1) Journ. Chem. Soc. 1898. 69. 539. 2) Pharm. Ztg. 1898, 245.
3) Chem. Ztg. XIII, 1898, No. 11.

Capparidaceae.

Von Heil- und Nutzpflanzen Brasiliens aus der Familie der Capparidaceae beschrieb Peckolt[1]) folgende: *Dactylaena micrantha* Schrad., eine Staude mit diuretisch wirkender Wurzel. *Cleome gigantea* L., eine bis 1½ m hohe Pflanze, deren scharfe Blätter wie Senf zu Teig verwendet werden. Wurzel und Samen sind giftig, in letzteren fand der Verf. einen toxischen Stoff, den er „Cleometin" nennt, ausserdem ein krystallinisches Harz, „Cleomin", Fett und die gewöhnlichen Pflanzenbestandtheile. In ähnlicher Weise, d. h. als Ersatz des Senfteigs, werden auch andere giftige *Cleome*-Arten verwendet, so *C. dendroides, C. spinosa (C. pungens), C. rosea* und *C. psoraleaefolia. Crotaeva Tapia* L. (Knoblauchbaum), ein bis 10 m hoher Baum, welcher in seinen sämmtlichen Theilen knoblauchartig riecht, am meisten die Wurzelrinde. Die Blätter dienen als Emolliens, wie zu Bädern bei Rheumatismus und Hämorrhoiden. Die Rinde dient gegen Sumpffieber, frisch gestossen wirkt die Wurzelrinde energischer als Senfteig. *Capparis Yco* Mart. et Eichl., ein 4—6 m hoher Baum mit giftigen Blättern. *C. flexuosa* Vellos., ein Strauch mit wohlriechenden, bei Icterus und Amenorrhoe benutzten Blüthen. Die Rinde wird gegen Epilepsie verwendet. *C. cynophallophera* Eichl., ein Strauch, dessen Blüthen und Blätter bei Krämpfen, Hysterie etc., dessen Wurzelrinde gestossen als Rubefaciens, getrocknet als Diureticum verwendet wird.

Caprifoliaceae.

Die Rinden einiger amerikanischer Viburnum-Arten wurden von H. Denniston[2]) einer vergleichenden Untersuchung unterworfen. Aus der Arbeit geht hervor, dass zwischen den verschiedenen Stammrinden eine grosse Aehnlichkeit existirt, sowohl hinsichtlich des Baues als auch des Inhalts der Zellen. Zwischen gewissen Arten sind indessen die Unterschiede grösser, als zwischen anderen und bei sorgfältiger Beobachtung ist man sogar in der Lage, Mischungen der Rinden in Pulverform zu identificiren. Die Rinde von Viburnum Opulus ist von den übrigen leicht durch folgende Merkmale zu unterscheiden. Sie ist kleinzelliger; im Pulver finden sich zahlreiche Korkzellen; die Zellen haben nur 9—14 m Durchmesser, während die der anderen Arten 20—30 m Durchmesser besitzen. Die Rinde zeigt auffallend viele Gruppen von Bastzellen. Die Steinzellen sind kleiner und von veränderlicherer Form, als in den andern Rinden. Ein tangentialer Schnitt durch die Markstrahlen zeigt deren Zellen fester zusammengefügt und kleiner. Die Rinde von V. prunifolium ähnelt sehr der von V. Lentago und V. cassinoides. In V. prunifolium finden sich keine Bastfasern, doch finden manche Holzfasern ihren Weg in

1) Ber. d. pharm. Ges. 1898, No. 2. 2) Pharm. Archives 1898, No. 7.

das Pulver und können leicht als Bastfasern angesehen werden. In allen andern Arten kommen Bastfasern vor. Gerbstoff fand sich reichlich in allen untersuchten Arten ausser in V. prunifolium und V. Lentago.

Caryophyllaceae.

Nach Sketchley[1]) giebt es in Queensland eine Pflanze, welche mit Sicherheit die Anwesenheit von Kupfer anzeigt. Diese sog. *Kupferpflanze von Queensland* ist die Caryophyllaceae *Polycarpoea spirostylis*, deren Asche sehr grosse Mengen Kupfer enthält.

Celastraceae.

Die flüchtigen Bestandtheile des Holzes von Goupia tomentosa sind von Dunstan und Henry[2]) ermittelt worden. Das Holz besitzt nämlich einen Geruch nach Baldrian und ranziger Butter; beim Destilliren mit Wasser wurde ein Gemisch von Fettsäuren erhalten, in welchem Ameisensäure, Isovaleriansäure, normale Capronsäure und Lorbeersäure, auch Bernsteinsäure enthalten waren.

Eine grössere Anzahl flüchtiger Fettsäuren haben W. A. Dunstan und E. A. Henry[2]) in dem Holze des Kabucallibaumes, *Goupia tomentosa,* aus welchem man in British Guayana Kähne macht, erhalten. Frisch zerschnitten riecht es wie Baldrian. Bei der Destillation wurde Ameisensäure, Isovaleriansäure, Caprylsäure, Laurinsäure und in geringer Menge auch Bernsteinsäure gefunden.

Chenopodiaceae.

Ueber eine Vergiftung durch das Samenöl von Chenopodium anthelminticum wurde von Bond[3]) berichtet. Ein dreijähriger Knabe hatte einen Theelöffel des Oels genommen und erlag in weniger als 12 Stunden. Der Thee der Pflanze ist in Amerika ein beliebtes Hausmittel gegen Würmer; das Oel gehört zu den starkwirkenden Mitteln, seine Wirksamkeit wird in der Regel unterschätzt, die toxischen Eigenschaften werden in der Litteratur nur selten erwähnt.

Klebstoff aus ausgelaugten Rübenschnitzeln. Nach einem Georg Eichelbaum in Königsberg i. Pr. zugesprochenen Patente (D. R.-P. 96316) wird die in den Schnitzeln enthaltene unlösliche Metapektinsäure in lösliche Arabinsäure dadurch übergeführt, dass man die Schnitzel mit heisser, wässeriger schwefliger Säure oder wässerigen Lösungen der Alkali- oder Erdalkalibisulfite unter Druck behandelt.

Als seltenere Bestandtheile der Asche von Zuckerschlempe beobachtete E. v. Lippmann[4]) Lithium 0,03 % des trockenen Rück-

1) Gardeners Chronicle XXII, 417. 2) Chem. and Drugg. 1898, No. 932. 3) Durch Pharm. Journ. 1898, No. 1453. 4) Ber. d. D. chem. Ges. 1897, 3037.

standes der Einäscherung), ferner Titan. Auch das Titan ist in den Bodenarten sehr verbreitet und wird von vielen Pflanzen assimilirt. In einem anderen Theile des Schlammrückstandes konnte auch Mangan nachgewiesen werden.

Cinchonaceae.

Maassanalytische Alkaloïdbestimmung in Cortex Chinae succirubrae. Obgleich es bereits eine ganze Reihe von Methoden behufs Alkaloïdbestimmung für Chinarinden giebt, so führt doch keine derselben in möglichst kurzer Zeit zu einem durchaus befriedigenden Resultate. Als relativ einfachstes Verfahren dürfte wohl das von C. C. Keller empfohlene zu betrachten sein, das sich an die Methoden von Haubensack und von Kürsteiner anlehnt. Da jedoch auch das Keller'sche Verfahren, besonders in seinem maassanalytischen Theile, bisweilen noch Schwierigkeiten bereitet, so stellte H. Ekroos [1]) weitere Versuche an und gelangte zu einem Verfahren, dessen Ausführung in ungefähr 4 Stunden beendet werden kann: Als Indicator dient eine frisch bereitete, alkoholische Lösung von Hämatoxylin. Wird eine solche Lösung der zu titrirenden, $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure im Ueberschusse enthaltenden Chinaalkaloïdlösung zugesetzt, so macht sich die Sättigung derselben bei der Rücktitration mit $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge zunächst durch das Eintreten einer blassgelben Färbung scharf bemerkbar, einer Färbung, die beim Umschwenken der Mischung sehr rasch in ein sehr deutliches Blauviolett übergeht. Zum Zwecke der Controle unternahm Ekroos zunächst gewichtsanalytische Bestimmungen nach Keller und nach Hielbig, nach deren Methoden die rothe Chinarinde einen Alkaloïdgehalt von 4,54 bezw. 5,12 % ergaben, sowie eine maassanalytische Bestimmung nach Keller, die einen Alkaloïdgehalt von 5,96 % zeigte. In letzterem Falle war ein Theil des für die Freimachung der Alkaloïde gebrauchten Ammoniaks in den Aether übergegangen, der dann bei der Neutralisation den Alkaloïdgehalt scheinbar erhöhte. Um dies zu vermeiden, wurde durch den ätherischen Auszug ein Luftstrom geleitet, was jedoch nicht ganz leicht ausführbar ist. Es wurde schliesslich als Abscheidungsmittel statt des Ammoniaks Natronlauge gewählt. Nach diesen Vorversuchen war das Verfahren von Ekroos nunmehr Folgendes: 12 g feingepulverte Chinarinde werden mit 120 g Aether und 10 cc 10 %ig. Natronlauge 3 Stunden unter zeitweiligem, kräftigem Durchschütteln ausgezogen, und dann die Mischung mit 10 cc Wasser versetzt. 100 g der klaren Aetherlösung (= 10 g Rinde) werden alsdann direct in einen Scheidetrichter abgewogen, mit 30 cc $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure geschüttelt und hierauf noch mit je 20 cc Wasser dreimal ausgewaschen. Die Zurücktitrirung des Säureüberschusses erforderte 14 cc $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge, einem Säureverbrauche von 16 cc entsprechend. Unter Annahme des

1) Arch. d. Pharm. 1898, 328.

Keller'schen mittleren Molekulargewichtes für das aus Succirubrarinde erhaltene Alkaloïdgemisch = 304, wonach jedes cc $^1/_{10}$-Normalsäure 0,0304 g Alkaloïd entspricht, ergiebt die ausgeführte Titration einen Alkaloïdgehalt von 4,86 %. Aus mehreren Versuchen ging ferner hervor, dass als Extractionsdauer für Chinarinden 3 Stunden völlig genügen. Bei Anwendung von $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure ist es zweckmässig, der zu titrirenden Lösung zur Beseitigung der Fluorescenz noch etwas Natriumchloridlösung zuzusetzen, was bei Anwendung von Salzsäure natürlich hinfällig ist. Statt des Aethers kann eine Aether-Chloroformmischung (90 + 30) benutzt werden, und die Menge des Hämatoxylins, mit welchen auch die benutzten $^1/_{10}$-Normallösungen einzustellen sind, darf nur sehr gering sein. Ekroos prüfte fernerhin die Anwendbarkeit seiner Methode bei Chinaextracten mit gleichfalls guten Ergebnissen.

Ueber die Bestimmung der Alkaloïde, insbesondere der Chinaalkaloïde von W. Lenz [1]).

Commelinaceae.

Eine Commelinaart, welche in Mexiko unter dem Namen „Yerba del Pollo" ebenso wie andere C.-Arten als Haemostaticum im Gebrauch ist, wurde im vorigen Jahre von Herrer [2]) untersucht, ohne dass es diesem Autor indessen gelungen wäre, ein Princip aufzufinden, dem die blutstillende Wirkung hätte zugeschrieben werden können. Etwas mehr Erfolg hatte Preston [3]), denn der kalt bereitete wässerige Auszug war zwar frei von Gerbstoff, enthielt aber einen Stoff, welcher Gold- und Silbersalze reducirte. Aether gab ein Extract, dessen wasserlöslicher Theil Gold- und Silbersalze ebenfalls, sowie auch Fehling'sche Lösung reducirte. Beim Schütteln der angesäuerten wässerigen Extractlösung mit Benzin ging in dieses eine nur Fehling'sche Lösung reducirende Substanz über, ebenso, wenn man die Extractbildung vor der Benzinbehandlung alkalisch machte. Nach dem Erschöpfen der Pflanze mit Petroläther. und Aether wurde sie mit absolutem Alkohol behandelt. Der wasserlösliche Theil des hierbei erhaltenen Extracts gab nach dem Ansäuern mit Mayers Reagens wie mit Kaliumtrijodid Niederschläge und reducierte Gold- und Silbersalze. Glukose und Saccharose wurden im alkoholischen Auszug ebenfalls festgestellt. Kaltes Wasser löste aus der Pflanze nach Anwendung der genannten Lösungsmittel ebenfalls einen reducirenden Stoff. Es scheint nach allem, dass in der Pflanze ein alkaloïd- oder glykosidartiger Stoff vorhanden ist. Auch die Identificirung der fraglichen Pflanze ist dem Verfasser nicht gelungen; keinenfalls ist sie *Commelina virginica,* dagegen scheint vieles für *C. communis* zu sprechen. Der Arbeit sind mehrere Abbildungen vom Habitus und der Anatomie der Pflanze beige-

---

1) Vortrag, geh. a. d. Naturforscherversammlung 1898, Düsseldorf.
2) d. Bericht 1897, 84. 3) Amer. Journ. of Pharm. 1898, No. 7.

fügt. Der Stengel ist niederliegend, kriechend, an den Knoten mit Wurzeln versehen. Blätter breit lanzettlich mit halbstengelumfassenden Scheiden. Die Blüthen stehen in cymösen Inflorescenzen in der Achsel herzförmiger Blätter. Anatomisch zeigt der unregelmässig cylindrische, etwas excentrische Stengel unter der Epidermis ein mehrschichtiges Kollenchym, dann ein grosszelliges Parenchym. Jedes der hier vorhandenen 14 Bündel ist von einer grosszelligen, verkorktwandigen Scheide umschlossen. Das Innere des Stengels besteht aus Parenchym, in welchem 17 Gefässbündel liegen. Das grosszellige Mark enthält in vielen Zellen Schleim, in andern Calciumoxalat und Stärke, die sich beide auch im Rindenparenchym finden. Die Gefässbündel besitzen den kollateralen Monokotyledonentypus; sie enthalten je 2—4 Ring- oder Spiralgefässe. Das Blatt zeigt grosse Epidermiszellen mit dicken Wänden. Spaltöffnungen finden sich nur an der Unterseite; ihre Nebenzellen erheben sich merklich über die Blattfläche. Die Atemhöhle ist relativ gross. Die Pallissaden sind klein, einschichtig, das Schwammparenchym ist locker und besteht aus drei Zellschichten. Die Hochblätter haben keine Palissaden; die Epidermis zeigt Neigung papillenartig zu werden. Die Epidermiszellen sind grösser, als die der Laubblätter. Spaltöffnungen finden sich nur auf der Unterseite. Für bemerkenswerth hält Verfasser die Dickwandigkeit der Elemente des Blattes; die Pflanze scheint demnach ein specifisches Transpirationssystem zu besitzen.

Compositae.

Ueber das Absinthin aus Artemisia Absinthium schreibt Bourcet[1]). Trockene Blätter von Artemisia absinthium Linné werden gepulvert, mit Aether extrahirt, der Verdampfungsrückstand des Aethers nach Zusatz von 2 Th. Sand mit Chloroform extrahirt, der grüne Verdampfungsrückstand desselben in Alkohol gelöst und mit Bleiacetat versetzt. Aus dem Filtrat wird der Ueberschuss an Pb mit H_2SO_4 und der Ueberschuss dieser Säure mit Baryt entfernt. Durch Einleiten von CO_2 wird, wenn nöthig, der Ueberschuss an Baryt ausgeschieden und die hellgelbe Lösung mit Thonerde digerirt. Der Verdampfungsrückstand des alkoholischen Filtrats, ein hellgelbes Pulver, enthält noch etwas Harz, welches bei Zusatz von Salzwasser zur alkoholischen Lösung zuerst ausfällt. Die letzten Fällungen bestehen aus reinem, weissen Absinthin, welches aus verdünntem Alkohol nach längerer Zeit in weissen, geruchlosen sehr bitter schmeckenden, prismatischen Nadeln, Fpkt. 68°, erhalten wird. Das Absinthin hat die Formel $C_{15}H_{20}O_4$. Es ist ein Glykosid.

Ueber das Vorkommen der Artemisia Cina in Turkestan berichtete die Naturw. Rundschau: Die Pflanze war früher an verschiedenen Orten in Asien und Afrika nicht selten zu finden,

---

1) Chem. Centralbl. 1898, 4.

während sie jetzt nur in einem Gebiete Asiens so häufig ist, dass ein lohnender Gebrauch davon gemacht werden kann. In dem russischen Turkestan in den Bezirken von Tschimkent und Aulie-ata bedeckt die Artemisia eine Fläche von 500000 ha zu beiden Ufern des Flusses Syr. Die kirgisischen Nomaden sammeln sie; indem sie die Blüthenköpfchen einfach mit der Hand abpflücken, dann werden dieselben zum Preise von 5—6 Kopeken (15—20 Pf.) für je 18 kg an durchziehende Tartarenhändler verkauft. Diese verhandeln sie in der Stadt Tschimkent für etwa den fünffachen Preis. Man kann sich eine Vorstellung von dem Umfang dieses Handels machen, wenn man erfährt, dass jährlich etwa 2340000 kg Artemisiablüthen geerntet und verkauft werden. Zum Theil werden dieselben im Rohzustande weiter verschickt, neuerdings aber hat ein russischer Industrieller in Tschimkent eine Fabrik zur Gewinnung des Santonins gegründet. Es müssen jetzt jedoch Maassregeln zur Schonung der Pflanze ergriffen werden, da dieselbe bereits merklich seltener geworden ist und ohne Schutz der Ausrottung verfallen würde [1]).

Schutz für Artemisia cina wird auch vom russischen Ackerbau-Ministerium gewünscht. Wie ein anonymer Verfasser in der Deutschen Medicinal-Zeitung [2]) schreibt, liegt die Besorgniss vor, dass die Pflanze aus Turkestan gänzlich verschwinden wird und zwar wegen der Raubwirthschaft beim Sammeln, wegen des häufigen Wassermangels, wegen der absichtlich herbeigeführten Steppenbrände und wegen der Zunahme des Viehstandes, welcher die bisher von der Artemisia bedeckten Areale als Weideplätze nöthig macht. Das russische Ackerbau-Ministerium hat darum geeignete Maassregeln zur Erhaltung und rationellen Ausbeutung der Pflanze getroffen. Auch soll der Versuch gemacht werden, sie im transkaspischen Gebiete und im östlichen Transkaukasien zu acclimatisiren.

Ueber Eberwurz und Mastixdistel verbreitete sich in einer sehr interessanten toxikologischen Skizze ausführlich Th. Husemann [3]) und führt darin den Beweis, dass die von namhaften Toxikologen vertretene Anschauung von der Giftigkeit unserer im südlichen Deutschland heimischen Wetterdistel oder Eberwurz, Carlina acaulis, lediglich auf einer Verwechselung mit der Mastixdistel beruht. Die Eberwurz hat vom 16. Jahrhundert an in Deutschland und darüber hinaus unter dem Namen Radix Carlinae seu Chamaeleontis albi als Pestmittel gegolten und war Bestandtheil früherer geschätzter Composita. Man schrieb ihr obendrein auch Zauberkräfte zu. Den Anstoss zur Husemann'schen Untersuchung gab der von Lazzaro berichtete Vorfall, wonach 1893 durch Vergiftung mit der angeblichen Wurzel von Carlina acaulis Vergiftungen mit tödtlichem Erfolg vorgekommen waren. Die Krankheitssymptome bestanden in Erbrechen mit Leibschmerzen, In-

1) d. Pharm. Ztg. 2) D. Medicinalztg. 1898, No. 68.
3) Wiener medicinische Blätter 1897, No. 41 und 42.

toleranz gegen Speise und Getränke, Anurie, Verstopfung, bleifarbenem Aussehen, kleinem frequenten Puls und schliesslich Krämpfen. Lazzaro fand in der fraglichen Wurzel eine Harzsäure, die bei Warmblütern tonische und klonische Krämpfe erzeugte, die aber durch die Anwendung anästhesirender Mittel beseitigt werden konnten. — Die darauf hin vom Verf. angestellten Versuche mit Extracten aus alter und frischer Wurzel von deutscher Carlina acaulis ergaben deren völlige Ungiftigkeit und er hatte, zumal in den Mittheilungen von Lazzaro der Name der Pflanze auch mit Masticogna bezeichnet wurde, sofort den Verdacht, dass es sich um eine schon im Altertum als giftig bekannte unserer Eberwurz ausserordentlich ähnliche Synanthere handeln müsse, die sich aber durch das bei Carlina acaulis mangelnde Ausschwitzen einer viscösen Masse von dieser leicht unterscheiden lässt und dank jener klebrigen Exsudation am Grunde des Blüthenkopfes den Namen „Mastixdistel" führt. Der botanische Hauptname dieser an Synonymen so sehr reichen Species ist Atractylis gummifera, andererseits heisst sie auch Carlina gummifera Less., Acarna gummifera Willd. und Carthamus gummiferus L. Diese Pflanze war schon Dioscorides und Plinius bekannt und ihr kam zuerst der Name „Carlina", eine Verkürzung des italienischen „Cardolina" zu, der dann später auf unsere Carlina acaulis und einige andere Distelarten übertragen wurde. Während, wie Husemann ausführlich nachweist, die angebliche Giftigkeit unserer Eberwurz eine traditionelle Fabel ist, ist die der Wurzel der im ganzen Mittelmeergebiet verbreiteten Atractylis gummifera völlig sicher gestellt. Eine Anzahl von Vergiftungsfällen durch Verwechselung deren Wurzel mit der essbaren einer anderen Cynaree, wahrscheinlich Cynara acaulis, sind uns aus Algier berichtet worden. Die in der Litteratur aufgeführten Vergiftungen durch Atractyliswurzeln beim Menschen tragen durchgängig dasselbe Gepräge, wie die in Sicilien von Lazzaro beobachteten Fälle. Den vollgültigen Beweis, dass die sicilianische giftige Masticogna wirklich Atractylis gummifera ist, erbrachte auf Veranlassung des Verf. Clemens Kerckhoff. Nach ihm sind besonders 5 Merkmale für die Atractyliswurzel charakteristisch: 1. Ausbildung der Hauptwurzel zu einem fleischig verdickten Reservestoffbehälter und im Anschluss daran die durch Wurzelausläufer bewirkte vegetative Vermehrung der Pflanze. 2. Durch Entwickelung sekundärer Kambien anormaler Zuwachs innerhalb des Holzcylinders. 3. Vorkommen milchsaftführender Schläuche innerhalb des Phloëms. 4. Wässerige Entwickelung von typischen Holzelementen, dem Libriform, woher ihre faserige Struktur stammt. 5. Differenzirung des Korkgewebes in dünnwandige Korkzellen und solche mit getüpfelten sklerotisirten Wandungen. Mit der Wurzel von Carlina acaulis hat die von Atractylis gummifera jedoch gemeinsam den fast gleichen Geruch und Geschmack, die Uebereinstimmung der Sekretbehälter schizogenen Ursprungs und das gleichzeitige Auftreten von Inulin, ätherischem Oel und

grossen Mengen sehr kleiner Kalkoxalatkrystalle im Parenchym beider Wurzeln. Ein der Menge von 20 g lufttrockener Eberwurzwurzel entsprechendes Extract blieb auf Kaninchen ohne Wirkung, dieselbe Menge Atractyliseextract bewirkte rasche starke Temperaturherabsetzung und zeitweise Beschleunigung der Athmung, später Fallen auf die Seite, Streckungen des Körpers, Nackenstarre, dann einen Zustand von Paralyse und in einer halben Stunde Tod. Atractylis äussert sich mithin toxisch auf das centrale Nervensystem und die Medulla oblongata. Nach einer Untersuchung von Lefranc im Jahre 1869 enthält die Atractyliswurzel eine eigenthümliche Säure, die Atractylinsäure, die an Kali gebunden ist. Bei der Behandlung mit verdünnter Salzsäure spaltet sich das atractylinsaure Kali in schwefelsaures Kali, Traubenzucker und Baldriansäure, allerdings scheinen die Lefranc'schen Untersuchungen doch noch einer Nachprüfung zu bedürfen. Durch Baillon ist es bekannt, dass die arabischen Frauen die Wurzeln als Abortivmittel verwenden und ist dies um so interessanter, als auch andere Synantheren, wie Senecio jacobea und Senecio vulgaris und wohl auch noch andere Senecioarten eine auf den Uterus gerichtete Wirkung haben. Diejenige giftige Synanthere, die hinsichtlich ihrer Wirkung auf den Menschen der Atractylis zweifellos am nächsten steht, ist Crepis lacera Tenore, die sich im Neapolitanischen auf Kalkfelsen findet. Das an Stelle der Blätter von Cichorium Intybus eingesammelte Kraut hat wiederholt schon ganze Familien vergiftet. — Die Thatsache, dass man den Blüthenboden der Atractylis gummifera nach Art der Artischoken isst, während die Wurzel stark giftige Eigenschaften besitzt, hat nichts Befremdendes, obwohl Versuche mit den übrigen Pflanzentheilen am Platze wären.

Ueber Insektenpulverblüthen verschiedener Art berichtete R. Gerard[1]) im Pariser Apothekerverein. Danach wird das kaukasische Insektenpulver durch Mischung der aufgeblühten Blüthenköpfchen der zwei asiatischen sehr nahe verwandten Arten, Pyrethrum roseum (Bieb.) und P. carneum (Bieb.), dargestellt. Das montenegrinische und dalmatinische Insektenpulver werden von den europäischen Arten Pyrethrum cinerariaefolium (Trev.) oder Tanacetum cinerariaefolium (C. H. Schultz) geliefert. Die wirksamen Bestandtheile des Insektenpulvers sind nach Gerard zweierlei Art: 1. ein Oelharz, welches reichlich in verborgenen Kanälen, die überall an der Oberfläche ausserhalb der Holzbündel gelegen sind, erzeugt wird; 2. ein ätherisches Oel, welches durch drüsige Härchen an der Spitze ausgeschieden wird. Diese kurzen Härchen werden durch eine doppelte Reihe von Zellen gebildet, von denen die beiden obersten nebeneinander liegenden Zellen die Sekretion im Wesentlichen besorgen. Die Parenchymzellen zeigen eine ziemlich grosse Menge von Inulin in stark lichtbrechenden Sphaerokrystallen, die den Oeltröpfchen täuschend ähnlich sind.

1) Journ. de Chim. et Pharm. 1898, VIII. 8.

In der Hauptsache findet sich die wirksame Substanz in den Deckblättern und Fruchtknoten. Die Blüthenkronen schliessen relativ wenig der aktiven Substanz ein. Die Blüthen, die das kaukasische Insekentenpulver bilden, zeigen ganz dieselben Verhältnisse. Immerhin dürfte eine Werthbestimmung und Unterscheidung der einzelnen Sorten auf chemischem Wege möglich sein. Den Vorzug giebt Gerard den wild wachsenden dalmatiner und montenegrinischen Blüthen.

Ueber Insektenpulver findet sich auch in Bull. Royal Gard. Kew [1]) eine ausführliche Abhandlung, die zum Theil bekanntes wiedergiebt, aber in ihren grossen Zügen doch manches Interessante liefert. Hiernach kommt das Kaukasische oder Persische Insektenpulver von *Chrysanthemum roseum* Adam (*Pyrethrum roseum* Bieb.); die Art besitzt rothe Blüthen und ist im Kaukasus heimisch, wo die Pflanze bis zu beträchtlicher Höhe gedeiht. Das Dalmatiner Insektenpulver, welches als das wirksamere angesehen wird, stammt von *Chr. cinerariaefolium* Visiani (*Pyrethrum cinerariaefolium* Trev.); die Art hat weisse Blüthen. Das Pulver ist seit vielen Jahren in Asien, südlich des Kaukasusgebirges im Gebrauch. Seine dortige Abstammung wurde bis zum Beginn dieses Jahrhunderts geheim gehalten, bis ein Armenier namens Jumtikoff hierüber Licht verbreitete. Sein Sohn richtete eine grosse Fabrik des Pulvers im Jahre 1828 ein, nach welchem Jahre die Industrie beständig anwuchs. In Dalmatien ist das Insektenpulver das werthvollste Landesproduct. *C. roseum* wurde bis vor Kurzem in Asien noch nicht kultivirt, ebenso wenig wie C. cinerariaefolium in Dalmatien. Dagegen sind in Frankreich bereits im Jahre 1856 grössere Culturversuche mit C. roseum gemacht worden. Man sät dort die Samen im März und April, bedeckt sie mit Lauberde und walzt sie fest. Die Keimpflanzen werden in Entfernungen von 6 Zoll ausgepflanzt, drei Monate später noch einmal in Entfernungen von 14—20 Zoll. Die Pflanze blüht von Ende Mai des zweiten Jahres bis zum September; sie ist gegen Kälte sehr empfindlich. C. Cinerariaefolium baut man mit Erfolg in Kalifornien; das dort erzielte Pulver ist ebensogut, wie das dalmatinische. Auch in Victoria (Australien) ist die Cultur von Erfolg begleitet gewesen, welche Art dort angebaut wird, ist nicht angegeben. Die Ernte geschieht nur bei gutem Wetter; man schneidet die Blüthenköpfchen, wenn sie im Begriff sind, sich zu öffnen, da sie um diese Zeit die grösste Menge ätherisches Oel enthalten und daher am wirksamsten sind. Man muss sich ebenso sehr davor hüten, die Blüthen dem Einflusse der directen Sonnenstrahlen auszusetzen, als dem des Regens; beim Trocknen darf man auch keine künstliche Wärme anwenden. Das aktive Princip der Blüthen ist nach Schlagdenhauffen und Reeb eine specifische Säure, die „Chrysanthemumsäure“.

1) 1898, No. 143.

Pulvis florum Chrysanthemi cinerariaefolii. Das von Durrant[1]) angegebene Prüfungsverfahren des Insectenpulvers, welches auf dem geringen Chlorophyllgehalt der Flores Chrysanthemi cinerariaefolii gegenüber den als Fälschungs- resp. Verbilligungsmittel in Betracht kommenden übrigen Theilen, Blätter und Stengel, der Pflanze sowie auf dem bei der Extraction mit Aether gewonnenen Rückstande beruht, hat folgende Fassung: „Ungefähr 6 g Insectenpulver werden in einen Glascylinder von 300 cc Fassungsraum gebracht, in welchen vorher ein Baumwollbausch gegeben wurde. Das Pulver wird zusammengedrückt, dann mit Aether (spec. Gew. 0,735) befeuchtet, worauf das Ende des Cylinders geschlossen wird und man 30 Minuten maceriren lässt. Den Aether lässt man abfliessen und wiederholt diese Operation viermal, wäscht endlich mit Aether, so dass zuletzt ein Volumen von ungefähr 30 cc resultirt. Die erzielte Flüssigkeit ist von schöner gelber Farbe. Ist die Färbung deutlich grün, so kann eine Fälschung angenommen werden. Bei Abwesenheit von viel grüner Farbsubstanz wird die Flüssigkeit bei einer 33° nicht übersteigenden Temperatur eingedampft und der Rückstand in einem tarirten Uhrglase gewogen. Dieser Rückstand darf nicht weniger als 0,243 = ca. 4 % wiegen und beträgt bei den besten Qualitäten bis 0,356 = ca. 6 %. Der Geruch ist der charakteristische der Blüthen".

Caesar & Loretz[2]) prüften dieses Verfahren nach und änderten es insofern ab, als sie nicht mit einer bestimmten Menge Aether, sondern so lange auszogen, als der Aether noch etwas löste. Das auf diese Weise gewonnene Extract betrug bei Insectenpulver aus geschlossenen Blüthen 8 bis 9,5 %, bei offenen bis halbgeschlossenen Blüthen 6,5 bis 7,5 % auf Trockensubstanz berechnet. Die Färbung der Auszüge schwankte von rein gelb, dunkler gelb, gelbbräunlich bis gelbgrünlich, war dagegen bei einem aus Stengeln hergestellten Pulver (mit 5,5 % Aetherextract) schmutziggrün. Diese Prüfungsmethode giebt gut verwendbare Anhaltspunkte, soweit es sich nur um Verfälschungen in der genannten Richtung handelt. Einem Insectenpulver von höchstem Gehalt an ätherischem Extract von rein gelber Färbung des ätherischen Auszuges ist der Vorzug zu geben. Caesar & Loretz traten auch der Frage nach den die insectentödtende Wirkung bedingenden Stoffen im Insectenpulver näher. Zu dem Zwecke vermischten sie den ätherischen Auszug des Insectenpulvers im gleichen Verhältniss mit einem gleichgültigen Pulver (Herba Violae tricoloris subt. pulv.) und liessen den Aether freiwillig verdunsten. Dieses Gemisch hatte die gleiche Wirkung wie Insectenpulver. Da als wirksame Stoffe im Insectenpulver oftmals Alkaloïde angenommen worden sind, so wurden noch folgende Versuche angestellt. Der ätherische Auszug von Insektenpulver wurde mit 1 %ig. Salzsäure geschüttelt, um etwaige Alkaloïde zu entfernen,

1) Pharm. Post 1898, 16. 2) Handelsbericht 1898, Sept. 727.

und dann wieder mit gepulvertem Stiefmütterchenkraut vermengt; diese Mischung ergab gleichfalls volle Wirkung wie Insectenpulver. Die saure Flüssigkeit wurde mit Ammoniak versetzt und mit Aether ausgeschüttelt, um etwa vorhandene Alkaloïde in diesen überzuführen; diese ätherische Flüssigkeit wurde wiederum mit Herba Violae tricolor. pulv. gemengt, das Gemisch war aber wirkungslos gegen Fliegen. Damit ist bewiesen, dass die insectentödtende beziehentlich betäubende Wirkung den in Aether löslichen Stoffen zukommt, aber auf etwaiger Anwesenheit von alkaloïdischen Stoffen nicht beruht.

Die Wurzel von Echinacea angustifolia wurde von Sayre[1]) besprochen. Der Arbeit sind Habitus- und Wurzelschnitt-Abbildungen beigegeben. Hiernach ist die Pflanze in Kansas heimisch, wo zwei Arten, nämlich *E. purpurea* und *E. angustifolia* vorkommen. Beide haben vielblüthige, strahlenblüthige Köpfchen mit sehr langen, einen Stempel besitzenden, aber sterilen Strahlenblüthen. Receptakulum konisch. Perennirende Kräuter mit aufrechten, unverzweigten Stengeln, die durch je ein einziges Blüthenköpfchen gekrönt werden. Blätter alternirend, drei- bis fünfnervig. E. purpurea hat rauhe, oft gesägte Blätter, deren unterstes eiförmig, fünfnervig, aderreich und langgestielt ist, während die übrigen ovallanzettlich sind. Bei E. angustifolia sind die Blätter (wie der Stamm) borstig behaart, lineallanzettlich, dreinervig, ganzrandig. Strahlenblüthen 12—15, 2 Zoll lang, rosa oder roth. Die Wurzeln beider Arten scheinen die gleiche medicinische Wirksamkeit zu besitzen, doch ist nur die von E. angustifolia officinell. Diese ist bräunlich-schwarz, längsrunzelig und gedreht. Die Epidermis ist oft geschrumpft. Auf dem Querschnitt erscheinen die Holzstrahlen grau, das dazwischenliegende parenchymatische Gewebe (Markstrahlen etc.) dunkelgrau oder grauschwarz in Folge der Infiltration mit Farbstoff. Der Bruch ist kurz, rauh, Geschmack eigentümlich, scharf, nach Pyrethrum, Geruch eigenartig. Aus den mitgetheilten Analysen ist nur von Belang, dass die Wurzel ein Alkaloïd zu enthalten scheint. Die Extractausbeuten mit verschiedenen Lösungsmitteln, denen man in amerikanischen Journalen so häufig begegnet, finden sich auch hier wieder sorgfältig registrirt, wahrscheinlich in Ermangelung brauchbarer allgemeiner Ergebnisse. Diese Droge dient als Blutreinigungsmittel.

Grindelia robusta, das bekannte nordamerikanische Asthmamittel, war der Gegenstand einer interessanten Studie von John Glassford[2]). Die Droge, welche nach der amerikanischen Pharmakopöe nur aus Blättern und blühenden Spitzen der fraglichen Composite bestehen soll, enthält regelmässig eine Menge Stücke vom Stamm beigemengt, die einen Durchmesser von $^1/_{16}$ bis $^1/_4$ Zoll besitzen, blassgelb oder braun und abgesehen von

1) Drugg. Circular 1898, Vol. XLII, No. 6.
2) Journ. of Pharmacol. No. 8, 162; Pharm. Ztg. 1898, 864, Abbildg.

unbedeutenden Längsrunzeln glatt sind. Die in der Handelswaare enthaltenen Blätter sind selten über 3 Zoll lang. Die centrale Partie des Stammes bildet ein fast die Hälfte des Querschnittes bildendes Mark von zartem, dünnwandigem, grosszelligem Parenchym mit grossen Intracellularräumen. Dieses wird von 8—16 Fibrovasalbündeln umgeben, die aus radial verlaufenden Reihen von Holzfasern, mit Gefässen (Netz- und Spiralgefässen, manchmal mit zwei Spiralbändern) und Tracheïden untermischt, bestehen. Die Markstrahlen sind sehr undeutlich und nur durch die radiale Verlängerung ihrer Zellen gekennzeichnet. Nach aussen folgt dann eine aus drei Zellreihen gebildete Cambiumschicht und hierauf das aus dickwandigen, gelbbraunen Bastfasern bestehende, wenige Siebröhren von grösserem Kaliber einschliessende Phloëm. Die Bastfasern werden von einer dünnen, 3—7 Zellen tiefen Parenchymschicht und diese von einer aus rectangulären Zellen mit stark verdickten Wandungen gebildeten Epidermis eingeschlossen. In gepulverter Grindelia erkennt man ausser Stengeltheilen (Bastfasern, Spiralgefässen, Tracheïden, Parenchym) besonders schön die Oberhaut der Blätter, welche aus runden Zellen von ungleicher Grösse und Form besteht und zahlreiche Stomata zeigt; ferner Harzdrüsen von rundlicher oder elliptischer Form, die aus vielen kleinen, eckigen Zellen bestehen, welche an der Peripherie regelmässig sind, nach der Mitte zu irregulär werden. Ausserdem finden sich kreisrunde oder elliptische, gelbe Pollenkörner, deren Oberfläche mit zahlreichen, kurzen, vorspringenden Dornen besetzt sind, und andere Blüthentheile. Das Parenchym der Blumen ist sehr zart und durchsichtig und zeigt hier und da ein zartes Fibrovaskulärbündel. Reichlich finden sich Drüsen von den Schalen der Hülle, die ihrem Aeusseren nach denen der Blätter entsprechen. Das Sclerenchymgewebe der Aussenhaut der Achaenen besteht aus kleinen, in regelmässige Reihen gestellten rothbraunen Zellen. In sehr fein gepulverter Waare finden sich auch von den inneren Partien der Achaenen stammende Fettkörnchen in Form farbloser Kugeln. Endlich kann man noch zerstreute gelbe, unregelmässige Harzpartikel constatiren, die das Licht stark reflectiren.

Das letzte Exemplar einer Pflanze nämlich des „Kohlbaums“, *Psiadia rotundifolia*, ist kürzlich abgestorben [1]. Der Baum stand im Eingang zu der Besitzung Langwood auf St. Helena. Er war eine Composite, nahe verwandt unserer Aster, hatte eine Höhe von ca. 20 Fuss, ausgebreitete nackte Aeste, gezähnte Blätter und Blüthenköpfchen, die zu dichten Büscheln vereinigt waren. Obgleich man sich die grösste Mühe gab, den Baum zu vermehren, ist dies auf keine Weise gelungen. Samen, die nach Jamaika, Ceylon und Süd-Indien geschickt worden waren, konnten nicht zum Keimen gebracht werden. Man befreite den Boden unter dem Baume von Unkraut und harkte ihn auf in der Hoffnung,

1) Kew. Bullet. 1898, No. 136—137.

dass der abfallende Samen aufgehen werde, leider vergeblich, Stecklinge und Pfropfreiser hatten ebenso wenig Erfolg. Endlich ging der Baum ein und es blieb nichts übrig, als ein Stück seines Holzes nach Kew zu senden, wo es als letzter Zeuge der einstigen Existenz des Baumes im Hölzermuseum aufbewahrt wird.

Andere in neuerer Zeit ausgestorbene Pflanzen sind ein Ebenholzbaum, *Melhania melanoxylon* Ait. und ein Faserholz, *Acalypha reticulata* Muell. Arg.

Cornaceae.

Garrin ist ein Alkaloïd, welches von Armendariz in der bitteren Rinde von *Garrya racemosa* Ramirez, einer mexikanischen Cornacee entdeckt worden ist. Es ist krystallisirbar, schmelzbar aber nicht flüchtig, fast geruchlos, sehr bitter, leicht löslich in Wasser und Alkohol. Durch Salpetersäure wird es rosafarben. Es hat die Eigenschaft, die Zahl und Tiefe der Respirationsbewegungen zu erhöhen. Eine intravenöse Injection des Dekokts der Rinde kann den Tod durch Paralyse des Respirationscentrums zur Folge haben. Die Droge wirkt ferner auf den Verdauungskanal als bitteres Tonicum. Sie ist bis jetzt nur bei atonischer Diarrhöe angewendet worden, und zwar in Form der Tinctur, von der täglich drei Kaffeelöffel voll genommen werden. Das wässerig-alkoholische Extract, welches das wirksame Princip enthält, wird am besten in folgender Formel dargereicht: Extr. hydro-alkoholic. 1,0, Extr. Opii 0,10. F. pil. X.[1]).

Crassulaceae.

Die Aepfelsäure der Crassulaceen untersuchte Aberson[2]) eingehender und stellte fest, dass dieselbe, wie dies auch E. Schmidt[3]) angiebt, zweifellos eine Aepfelsäure ist. Dieselbe ist jedoch mit der gewöhnlichen Aepfelsäure (Vogelbeerensäure) nicht identisch, sondern nur isomer.

Cruciferae.

Die von De Candolle aufgestellte Cruciferengattung *Diplotaxis*, welche sich von *Eruca* nur dadurch unterscheidet, dass sie nicht rundliche, sondern mehr eirunde oder eiförmig längliche, etwas zusammengepresste Samen hat, umfasst eine Anzahl von Arten, welche durch den eigenthümlichen starken Geruch und die Schärfe ihrer grünen Theile das Vorhandensein von einem dem Senföle nahestehenden oder damit identischen schwefelhaltigen ätherischen Oele kundgeben. Von diesen Arten hat *Diplotaxis erucoides* DC. in Südfrankreich die Aufmerksamkeit als Giftpflanze auf sich gezogen, indem sie den Untergang von Schafheerden zur Folge gehabt hat, die ausschliesslich von diesem,

1) Bull. Soc. ph. Brux. Durch l'Union pharm. No. 2.
2) Ber. d. D. Chem. Ges. 1898, 31. 1432. 3) Arch. d. Pharm. 24. 535.

beim Vorhandensein von anderen Futterpflanzen allerdings von ihnen verschmähten Kraute gefressen hatten. Die erste Beobachtung wurde 1880 und 1881 in Lommières im Département du Gard gemacht, wo die Ursache durch zwei Thierärzte, Montanari und Russel, erkannt wurde und seitdem durch Belehrung der Schäfer die Vergiftung abgewendet wurde. Dagegen kommt sie noch immer in anderen Theilen des Departements des Herault und Gard vor, und neuerdings hat die Verbreitung so zugenommen, dass L. Planchon [1]) die allgemeine Aufmerksamkeit darauf gelenkt hat. Während die französischen Floren die Pflanze als recht selten bezeichnen, bedeckt sie in Wirklichkeit grosse Flächen, deren gleichmässige weisse Farbe, von den Blüthen der Diplotaxisart abhängig, schon von weitem auffällt. Ausserdem ist sie in den Weinbergen sehr verbreitet und bietet dort, wenn die Rebenblätter trocken geworden, oft das einzige Nahrungsmittel für Schafheerden. Den giftigsten Theil bilden die Samen, die im Pericarp eine ausserordentlich grosse Menge von Myrosinzellen enthalten. Es wäre zu wünschen, wenn die genaueren Verhältnisse der activen Bestandttheile durch die südfranzösischen Chemiker, die sich ja reichliches Material zu verschaffen leicht in der Lage sind, aufgeklärt würden und namentlich die naheliegende Frage, ob Diplotaxis erucoides Sinigrin oder Sinalbin enthält, zur Lösung gebracht würde. Auch im südlichen und mittleren Deutschland ist in einzelnen Gegenden die citronengelblich blühende, intensiv riechende *Diplotaxis tenuifolia* DC. keine Rarität, wenn sie auch keineswegs überall vorkommt. In Bezug auf D. erucoides sei bemerkt, dass die Pflanze die Höhe von $1/4$ bis $1/2$ m erreicht und einen rauhhaarigen Stiel und weisse, am Grunde violette Blumen hat, während die deutschen Arten glatt oder nur zerstreut behaart (D. muralis) sind und gelbe, nach dem Abblühen lederbraune Blumen haben. Bei D. erucoides sind die Blätter tief eingeschnitten, rauh, leierförmig, die unteren bilden eine lockere Rosette, die oberen sind sitzend. Die dünnen Schoten sind länger als der Blüthenstiel, die Blumen sind gross, wenig ausgebreitet. In früherer Zeit wurden die Samen von Diplotaxisarten als diuretisches und appetitförderndes Mittel gebraucht. Diplotaxis erucoides führt in Südfrankreich die Namen Rabusché, Rabenassa, Malerbo,Erbo blanco, Roquéta u. a. m.

Cheiranthin, ein Glykosid des Goldlacks, wurde durch M. Reeb [2]) aus den Blättern und Samen von Cheiranthus Cheiri isolirt. Daneben enthalten dieselben noch ein unwirksames Alkoloïd, über welches nähere Angaben noch nicht vorliegen. Das Cheiranthin gehört bezüglich seiner Wirkung zur pharmakologischen Gruppe des Digitalins. Es bildet gelbliche Krystalle oder ein gelblichweisses Pulver, welches leicht in Wasser, Alkohol, Chloroform

1) Journ. de Pharm. 1898, 16.
2) Archiv f. exper. Path. u. Pharm. 1898, 302.

und Aceton löslich ist, in Aether und Petroleumäther dagegen nicht.

Herba Erysimi officinalis. Das Kraut des wilden Senfes, Erysimum (Sysimbrium) officinale (Fam.: Cruciferen; Heimath: mittleres und südliches Europa) stand als ein den Auswurf beförderndes Mittel früher in grossem Ruf; daher stammte auch der in Frankreich gebräuchliche Name desselben: „herbe au chantre“ (Sängerkraut). Hermary hat neuerdings diese Droge gegen acuten Kehlkopfkatarrh mit bestem Erfolg gebraucht. Die Anwendung geschieht als Aufguss oder als Syrup. Der Sirupus Erysimi officinalis wird aus 1 Th. der Blätter, 12 Th. Wasser und 24 Th. Zucker auf gewöhnliche Weise hergestellt [1]).

Cucurbitaceae.

Südamerikanische Koloquinte wird eine neue Droge genannt, die aus Bahia nach London gelangte [2]). Nach Angabe des Absenders wird sie am Productionsorte zur Behandlung des Rheumatismus benutzt. Sie besteht aus dem Gewebe von *Saffa purgans,* einer interessanten Cucurbitacee. Die Früchte dieser Pflanze gelangen schon seit 1835 unter obigem Namen als Verfälschung der echten Koloquinten nach Europa. Sie haben die Grösse einer kleinen Birne, besitzen ein dünnes Epicarp und enthalten drei Fächer. Die Samen besitzen die Grösse von Gurkensamen, sie sind dunkel und leicht gefleckt. Nach Martius heisst die Droge bei den Einheimischen „Buchinda“. Ein Extract der Frucht soll nach diesem Autor als Substitut der Koloquinte speciell bei Wassersucht und Augenleiden angewendet werden. In Dosen von mehr als 3 g ist die Droge ein kräftiges Purgativum.

Telfairia-Oel aus den Samen von *Telfairia pedata Hook.,* einem kürbisartigen Gewächs, welches zu Versuchszwecken in unsern westafrikanischen Kolonien angepflanzt worden ist, ist durch Thoms [3]) einer näheren Untersuchung unterworfen worden. Es ergiebt sich daraus, dass das Oel für technische Zwecke, besonders in der Seifen- und Kerzenindustrie von Wichtigkeit werden könnte, als etwaiges Ersatzmittel für Olivenöl oder andere Speiseöle dagegen vorläufig nicht in Betracht kommen kann. Das Oel gehört zu den nichttrocknenden Oelen. Es ist frisch gepresst bräunlich, wird aber bald hellgelb, erstarrt bereits bei + 7° C. (Olivenöl + 2° C.) und entwickelt schon bei geringem Erhitzen einen unangenehmen Geruch. Die Samen von Telfairia pedata enthalten im Durchschnitt 33 % dieses fetten Oeles.

Cupressineae.

Taxus baccata ist nach A. Schwar [4]) eine aussterbende Pflanze, die nur noch im Osten Deutschlands in kleinen ungeschlossenen

1) Bericht von E. Merck 1898 2) Chem. and Drugg. 1898, No. 963.
3) Notizbl. des Berl. bot. Gart. 1898, No. 14.
4) Pharm. Ztg. 1898, No. 86.

Beständen auftritt und im übrigen nur als Parkbaum vorkommt. Besonders schöne, unzweifelhaft vielhundertjährige Exemplare weist der Schlossgarten zu Münster auf; ein noch gewaltigeres Exemplar steht in Hopsten. Der Stamm dieses Baumes hat 1,8 m Umfang, die Höhe des Baumes beträgt 10 m. Als Grund des Aussterbens betrachtet der Verf. den vielfachen Gebrauch des Holzes als Nutzholz sowie die vielfach vorgenommene Austrocknung des Bodens und die Diöcie des Baumes. Vielleicht ist auch eine Vogelart ausgestorben, die früher zur Verbreitung und Keimbarmachung der Samen beitrug.

Das vor 20—30 Jahren als Mittel bei Psoriasis und anderen Flechtenarten allgemein gebrauchte *Oleum cadinum* ist neuerdings fast ganz ausser Curs. Seit dieser Gebrauchsabnahme scheint nach Adam [1]) auch das Product selbst im Handel weniger constante Zusammensetzung zu haben. Adam fand bedeutende Schwankungen der Viskosität und des specifischen Gewichtes (zwischen 0,9874 und 1,031).

Cupuliferae.

Die Weiden-Eiche, Quercus phellos L., ist nach Trimble [2]) ein botanisch sehr interessanter Baum, welcher an der Ostküste der Vereinigten Staaten vielfach vorkommt und eine Höhe von 80 Fuss bei einem Stammdurchmesser von 3 Fuss erreicht. Er wird neuerdings vielfach zu decorativen Zwecken angepflanzt. Die Blätter sind weidenartig und stehen in eigenartiger Weise an den Enden der Zweige dicht zusammengedrängt. Das Holz ist hart und wird als Nutzholz verwendet. Ueber die Rinde sind chemische Untersuchungen im Gange.

Untersuchungen über Bestandtheile des Buchentheers. Nachdem bereits früher von Atterberg aus dem leicht flüchtigen Antheil der Theeröle von Pinus sylvestris Methylfuran isolirt wurde, welchem er die Formel C_5H_6O gab und den Namen „Sylvan" beilegte, machten E. Fischer und Laycock die Mittheilung, dass auch Dimethylfuran und höher methylirte Furane im Vorlauf des Holztheers enthalten sind. C. Harries [3]) fand nun, dass das Methylfuran und zwar α-Methylfuran auch aus dem von 60—70° C. siedenden Bestandtheil des Buchentheerkreosots gewonnen werden kann, und zwar nach folgendem Verfahren. Der bis 70° siedende Vorlauf des Buchentheeröles (150 kg Theer lieferten davon ca. 12 kg) wird zur Entfernung der Aldehyde und Ketone mit Natriumbisulfit erschöpfend behandelt, wozu bei 10 kg etwa 10 kg einer 40 %igen Lösung erforderlich sind. Dann wird der übrig bleibende Antheil, um die Säuren zu entfernen, mit etwa 10 kg einer 10 %igen Natronlauge geschüttelt und der Rückstand mit Kaliumcarbonat getrocknet. Es verbleiben etwa 5 kg einer farblosen leicht beweglichen Flüssig-

1) Bull. de la Soc. Chim. de Paris XIX, 500. 2) Amer. Journ. of Pharm. 1897, No. 12. 3) Ber. d. D. Chem. Ges. 1898, 37.

keit. Hierauf wird vermittelst eines 15 kugeligen Le Bel'schen Colonnenapparates fractionirt, dabei gehen unter 60° etwa 1,2 kg, von 60—70° 1,4 kg und oberhalb 70° die andere Menge, ca. 2,4 kg, über. Die von 60—70° siedenden Oele enthalten das Sylvan, sind aber, wie schon Atterberg angiebt, selbst durch oft wiederholte fractionirte Destillation nicht zu trennen. Auch die von demselben angewandte Reinigungsmethode durch Destillation über metallischem Natrium schien nicht zu genügen. Kocht man jedoch die Fraction 60—70° mit einem Ueberschuss an Natrium auf dem Wasserbade am Rückflusskühler längere Zeit, so findet allmählich eine immer lebhafter werdende Einwirkung statt; es scheiden sich grosse Mengen von braunen festen Natriumverbindungen aus. Destillirt man dann das unangegriffene Oel über den festen Bestandtheilen auf dem Wasserbade ab und wiederholt das Kochen mit Natrium mehrfach, so kommt schliesslich ein Punkt, wo das Natrium auch nach längerem Kochen blank und die Flüssigkeit farblos bleibt. Um 500 g Rohöl erschöpfend zu behandeln, wurden bei 15stündigem Kochen im Durchschnitt 50 g Natrium verbraucht. Nunmehr wird abermals im Colonnenapparat fractionirt, wobei sich ergiebt, dass der Siedepunkt des Oeles fast constant ist. Harries giebt denselben auf 65° an, während Atterberg 63,5° angab. Als specifisches Gewicht fand Harries 0,827 bei 18°, bezogen auf Wasser von 18° (Atterberg 0,887). Die Analyse ergab für C_5H_6O: Ber. % C 73,17 Gef. % I. 72,71 II. 72,59, H 7,32, I. 8,27, II. 8,36. Der etwas zu hohe Wasserstoffgehalt lässt sich vielleicht auf die Anwesenheit eines Kohlenwasserstoffs zurückführen. Das Sylvan ist eine leicht bewegliche farblose Flüssigkeit von angenehm ätherischem Geruch, welche bei 24stündigem Stehen hellgelbe Färbung annimmt, die man durch Zusatz einer ganz geringen Menge alkoholischer Salzsäure sofort entfernen kann. Mit rauchender Salzsäure oder mit concentrirter Natronlauge geht es alsbald in tiefbraune harzige Producte über. Einen mit concentrirter Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn färbt es smaragdgrün. Ein festes Additionsproduct von Salzsäure konnte Harries nicht gewinnen. Andere Furanderivate, wie das ebenfalls im Buchentheer vorkommende, noch nicht beschriebene β-Methylfuran, ferner das Cumaron, dann auch das Cumalin gedenkt Verfasser ebenfalls weiter zu bearbeiten.

Cycadaceae.

Koonti ist das Stärkemehl des unterirdischen Stammes von *Zamia integrifolia,* einer in Süd-Florida heimischen Cycadee, welche den einheimischen Namen „Indian Bread Root" führt und in der Beblätterung einer Palme wie einem Baumfarn ähnelt. Wie A. T. Cuzner[1]) mittheilt, wächst die Pflanze massenhaft wild in den Wäldern und dient den Eigeborenen zur Bereitung

1) Amer. Journ. of Pharm. Vol. 70, 1898, No. 4.

einer guten Stärke und Tapioka, welche Producte allezeit auf dem Markte in Key West anzutreffen sind. Die Stärkezellen ähneln in der Form denen von Cassava, sind aber kleiner. Die Stärke soll der besten Bermuda-Arrow-Root gleichkommen und wird in Süd-Florida bereits fabrikmässig dargestellt. Die Indianer bereiten das Koontimehl auf folgende Weise: Die „Wurzeln" werden gesammelt, gewaschen und neben dem Koontiblock aufgeschichtet. Dieser Block besteht aus einem Baumstamme, aus welchem eine Anzahl von mörserartigen Vertiefungen ausgehöhlt worden sind. Für jeden dieser Mörser schnitzt sich der Eigenthümer desselben ein Pistill aus hartem Holz. Zunächst wird die Wurzel zerschnitten und in der Vertiefung zu Brei gestossen, worauf der Brei auf eine kleine Platte gethan wird, und dann, sobald genug Brei angesammelt ist, in einem Gefässe aus Rinde mit Wasser angerührt wird. Man giebt die Masse nun auf ein Seihtuch und lässt die Stärke auf eine darunter aufgehängte Thierhaut ablaufen. Nach einigen Tagen Absitzenlassen nimmt man die auf dem Boden festgesetzte Stärke heraus und breitet sie auf Palmettoblättern zum Trocknen aus, worauf das Präparat zum Gebrauche fertig ist. Es stellt ein gelblich weisses Mehl dar. Das daraus hergestellte Koontibrot ist fast geschmacklos, aber den Geschmack auch nicht unangenehm beeinflussend; es wird ohne Salz gebacken und ist hell orangefarben.

Dalborgiaceae.

Unechte Ignatiusbohnen. Unter dem Namen: „Bohnen von *Ignatia amara*" wurden neuerdings aus Matto Grosso (Central-Brasilien) einige zerbrochene Früchte nach Kew zur Bestimmung geschickt. Auf den ersten Blick war, wie im Kew Bulletin [1]) mitgetheilt wird, zu erkennen, dass die Früchte nicht von *Strychnos Ignatii* Berg, der Mutterpflanze der officinellen Ignatiusbohnen, abstammten. Sie bestanden aus geflügelten Hülsen einer Leguminose aus der Abtheilung der Dalborgiaceae. Beim Durchschneiden zeigten sich die Hülsen mit einem gelben, flüssigen Balsam erfüllt; hierdurch, sowie auf Grund anderer Merkmale wurden sie mit den Früchten von *Pterodon pubescens* Benth. identificirt. Die Verwechslung ist jedenfalls in Folge des Umstandes zu stande gekommen, dass in Südamerika unter dem Namen „Fava de St. Ignacio" verschiedene Samen im medicinischen Volksgebrauche sind.

Dioscoreaceae.

Eine in China sehr viel gehandelte Droge, welche von Indochina in grossen Mengen eingeführt wird, ist die als Gerb- und Färbematerial für billige Seide und für Baumwolle ausserordentlich beliebte *Wurzel von Dioscorea rhipogonoides* Oliver. Die Pflanze wird von den Anamiten „Cunao", von den Chinesen

1) 1898, No. 136—137.

„Shulang", von den Franzosen „Faux Gambier" und von den Engländern „Dye Yam" genannt. Sie wächst auch in Südchina und Formosa, jedoch in zu geringen Mengen, um dem localen Bedürfniss zu genügen.

Ericaceae.

Ueber den gelben Farbstoff der Blätter von Arctostaphylos uva ursi berichtete C. Perkin[1]). Ausser den bereits bekannten Stoffen Arbutin, Gallotannin und Ericolin enthalten die Blätter noch einen gelben Farbstoff von der Zusammensetzung $C_{15}H_{10}O_7$, der in glänzenden gelben Nadeln krystallisirt. Derselbe bildet eine Acetylverbindung $C_{15}H_5O_7(C_2H_3O)_5$. Beim Schmelzen des Farbstoffs mit Alkali werden Phloroglucin und Protocatechusäure gebildet. Er ähnelt in diesem Punkte dem Quercetin, unterscheidet sich aber von diesem durch die Eigenschaft, mit verd. Kalilauge tief grüne Lösungen zu bilden. Es konnte ferner noch die Anwesenheit von Ellagsäure nachgewiesen werden.

Erythroxylaceae.

Die Kokapflanze in Indien, Erythroxylon Coca, wurde nach Ceylon vom botanischen Garten in Kew im Jahre 1870 eingeführt; wahrscheinlich stammen die jetzt in Madras cultivirten Pflanzen aus derselben Quelle. Später machte man in den Cinchonaplantagen zu Sikkins vergebliche Versuche der Kokacultur, da man aber die hier gewonnenen ungünstigen Erfahrungen dem der Pflanze unzuträglichen Klima sowie einer zu grossen Meereshöhe zuschrieb, versuchte man später, im Jahre 1894, den Anbau an den niedrigen Abhängen der Nilgiris. Da indessen der Kokabedarf in Indien nicht gross genug erschien, um einen Anbau im Grossen lohnend zu machen, entschied sich das Gouvernement nur zur Fortsetzung der Culturversuche. Diese sind nun über Erwarten günstig ausgefallen. Zu Beginn dieses Jahres wurde von den Nilgiri-Versuchsgärten mitgetheilt, dass die Pflanzen sehr gut gedeihen und einen hohen Alkaloïdgehalt besitzen. Nachdem sich das Gouvernement in Madras zugleich davon überzeugt hat, dass der Consum der Pflanze stetig wächst, dass ihr das Alkaloïd leicht entzogen werden kann und dass die Pflanze in den Nilgiris fortkommt, wird neuerdings der Anbau der Koka wieder empfohlen. Der enorme Consum des Alkaloïds geht aus den Zahlen hervor, die das Imperial Institute Journal[2]) veröffentlicht. Hiernach werden alljährlich in Peru und Bolivia 22½ Millionen Pfund getrocknete Blätter producirt, die ca. 55000 Pfund Kokain entsprechen. (Privaten Mittheilungen nach gedeiht die Koka-Pflanze auch in Kamerun gut, es ist daher zu hoffen, dass sich diese deutsche Colonie demnächst an der Production betheiligt. Ref. der Apoth.-Ztg.)

---

1) Chem. Soc. d. Chem.-Ztg. 1898, 380.
2) d. Pharm. Review 1898, No. 6.

Der *Cocaingehalt cultivirter Cocablätter* ist nach Nitzberg[1]) ziemlich verschieden. Am reichsten sollen die aus Peru bezogenen Blätter sein, welche bis zu 1 % Cocain enthalten. Nächst diesen zeigten die Blätter des auf Java cultivirten *Erythroxylon spruceanum* Burck 0,6—0,65 % Cocain, dann folgen die Cocablätter von Ceylon und Englisch-Indien (v. E. bolivianum Burck) mit 0,41—0,70 % und diejenigen von Jamaica mit 0,20—0,33 % Cocain. Im Durchschnitt scheint mit dem Alter (der Höhe) des Cocastrauches der Alkaloïdgehalt der Blätter zuzunehmen, wenn dies auch nicht als Regel betrachtet werden kann.

Euphorbiaceae.

Ueber Ceara-Kautschuk findet sich in den Kew Bulletins[2]) eine grössere Abhandlung, welche in Folgendem gipfelt: Die Pflanze *(Manihot Glaziovii)* kann aus Samen wie aus Stecklingen gezogen werden. Der fünf Jahre alte Baum bringt bereits Samen hervor. Dieselben werden in Brasilien gleich an Ort und Stelle ausgesät, wo die Pflanze wachsen soll. Die Pflanze ist widerstandsfähig, wächst schnell und ist frei von pflanzlichen und thierischen Parasiten, erfordert wenig Pflege und nimmt mit dem ärmsten Boden vorlieb, ein Gewinn ist indessen nur zu erzielen, wenn ein grösseres Areal mit den Bäumen besetzt ist. Der Ceara-Kautschuk ist eine gute Sorte und steht dem besten Para-Kautschuk nahe. Der Baum giebt zwar auf einmal keine bedeutende Ausbeute, lässt sich aber öfter anzapfen, als andere Kautschukpflanzen. Es ist zweckmässig, eng zu pflanzen und dann auszuholzen. Bei rationeller Behandlung können die Bäume jährlich zweimal angezapft werden und zwar durch 15—20 Jahre. — Der Artikel schliesst mit der Mahnung, die Cultur in den tropischen Colonien mit trockenem Klima und armen, steinigem Boden aufzunehmen.

Im Octoberheft des Kew Bulletins (1898) findet sich ein ausführlicher Bericht über alles auf *Hevea brasiliensis* und die übrigen Arten der Euphorbiaceengattung Bezügliche und insbesondere über die Culturversuche, die in allen für den Anbau geeigneten Colonien Grossbritanniens unternommen sind, seit Rob. Cross 1877 im Auftrage des Gartens in Kew von seiner Reise in Centralamerika das Grundmaterial dazu mitgebracht hatte. Ueberraschend ist übrigens eine Angabe des darin mitgetheilten neuesten Berichts des Consuls W. A. Churchill aus dem Districte von Pará, wonach eine Verringerung der Zufuhr von Kautschuk von Pará selbst überhaupt nicht zu gewärtigen steht. Churchill sagt in dieser Beziehung: „Manche Leute glauben, dass die Zufuhr von Kautschuk des Amazonenstromgebietes in der nächsten Zukunft erschöpft werden kann. Die competentesten Autoritäten sind durchaus nicht dieser Ansicht, sondern behaupten, dass der Vorrath unerschöpflich ist, weil die Hevea fortwährend von der Natur reproducirt wird. Sicherlich werden einige Bezirke er-

1) Les Nouv. Remèdes 1898, 1. 2) 1898, No. 133/134.

schöpft, wenn sie übermässig in Anspruch genommen werden, aber lässt man ihnen einige Zeit Ruhe, so erholen sie sich wieder. Der District Cametá am Tocantiusflusse gab eine ausgezeichnete Qualität Gummi, nach der besondere Nachfrage auf den auswärtigen Märkten war. Jetzt ist er erschöpft, weil 40 Jahre hindurch Tausende von Menschen ihn ausbeuteten. Aber das Areal, das Parákautschuk liefert, beträgt 1 Million Quadratmeilen! Die nächsten Zonen, die gegenwärtig bekannt sind, sind an den Ufern sämmtlicher südlicher Nebenflüsse des Amazonenstromes und in der Nähe von Pará. Der ergiebigste Theil ist am Flusse Aquiri oder Acri (Nebenfluss des Rio Purús), wo 100 Bäume 20 Centner Kautschuk im Jahre liefern. Die nördlichen Zuflüsse des Amazonenstromes liefern nicht viel Kautschuk. Am meisten liefert der Rio Negro, doch ist das Gummi sehr weich. Sehr wenig liefert der Rio Branco, manche Nebenflüsse sind noch nicht untersucht. Heveae finden sich am Yapura, doch ist dieser District noch nicht erschlossen". Von einer Cultur der Hevea im Gebiete des Amazonas kann nicht die Rede sein, so lange die Wälder immer noch reichlich Bäume zum Abzapfen liefern. Der Baum wird übrigens von Neulingen oft nicht beachtet, weil sie glauben, dass er die bekannten glänzend grünen Blätter der Siphonien haben müsse. Das ist nicht der Fall, er gleicht im Habitus einer Esche. Welche Bedeutung der Kautschuk für Pará hat, geht aus statistischen Daten hervor, nach denen fast die ganze Ausfuhrsteuer auf den Kautschuk entfällt (von 428 894 Pfd. St. 415 295 im Jahre 1896/97). Der ganze Betrag des vom Amazonenstrome stammenden Kautschuks betrug 1895/96 20 981, 1896/97 22 315 Tons. Die Hauptausfuhr geht nach den Vereinigten Staaten (11 626 Tons), danach nach England (8843 Tons), nach Frankreich 2010 Tons, nach Italien 65 Tons; Deutschland wird nicht genannt. Ueber Pará geht übrigens nicht bloss der brasilianische Kautschuk, sondern auch der meiste bolivianische. Eine kleine Menge bolivianischer Herkunft, vom Titicacasee, geht über den peruanischen Hafen Mollendo und wird als „Mollendo rubber" und dem Parákautschuk als gleichwerthig bezeichnet. Was die Culturen in anderen Tropenländern anlangt, so hat sich namentlich die Insel Ceylon als zweckmässiger Culturort erwiesen, wo die ersten Anpflanzungen in Hanaratgoda 1877 gemacht wurden. Von dort aus wurden Samen an andere Plantagen abgegeben. Auf Privatbesitzungen in Ceylon existiren jetzt etwa 200 000 Hevea, im Alter von 1—12 Jahren, was einem Areal von etwa 750 Morgen entspricht. Die Bäume wachsen sehr rasch. 1876 in Heneratgoda gepflanzte Bäume waren nach 2 Jahren 30 Fuss hoch und 14 Zoll dick, 1882 war der höchste Baum 50 Fuss hoch und hatte 2 Fuss über dem Erdboden 25 Zoll Dicke. Jetzt sind die dicksten Bäume ebenso dick wie die dicksten im brasilianischen Urwalde (gegen 80 Zoll).

Das auf Ceylon jetzt übliche Verfahren der Kautschukgewinnung wird in folgender Weise beschrieben: Man gebraucht

dazu einen $^3/_4$ zölligen Meissel, einen hölzernen Hammer, eine Anzahl reiner Cocosnussschalen, aus welchen kleine Schalen gemacht werden, ein Messer und einen Vorrath von Lehm und Wasser, um daraus die Rinnen um den Baum herum herzustellen. Zuerst wird die Oberfläche des Baumes, sechs Fuss vom Erdboden entfernt bis zum Boden, sorgfältig mit dem Messer geglättet und dann mit der Hand oder mit einem Pinsel gereinigt, damit sich der herabfliessenden Milch keine Verunreinigungen beimengen, die den Werth des Kautschuks beeinträchtigen. Hierauf macht man eine Rinne aus Lehm um den Baum, etwa sechs Zoll vom Erdboden entfernt, um die herabfliessende Milch aufzufangen und in zwei oder mehr Strahlen in die an den Fuss des Baumes gestellten Cocosschalen zu entleeren. Man formt dazu den Lehm durch Rollen in den Händen in Wurstform, drückt an die Rinde an und macht den Canal mit einem feuchten Finger. Nun macht man die Einschnitte mittelst Meissels und Hammers und beginnt dabei oben an der gereinigten Portion. Man macht mit zwei Schlägen einen V-förmigen Einschnitt so oberflächlich, dass er nicht in das Holz dringt. Wird das Cambium nicht verletzt, so heilt die Wunde rasch. Ein zweiter V-förmiger Einschnitt wird dann einen Fuss unter dem ersten angebracht, dann weitere darunter in gleichen Entfernungen bis zu der Rinne. Neben dieser Reihe Incisionen legt man Parallelreihen in Distanz von $^1/_2$ Fuss an. Die Milch fliesst nun in die zum Schutze vor Verunreinigung bedeckt gehaltenen Schalen. Sobald die Milch zu fliessen aufhört, werden die Schalen an einen warmen Ort gebracht, wo man nach einigen Stunden einen soliden Kuchen Kautschuk herausnehmen kann. Die rückbleibende Milch trocknet an dem Baume in Form langer Stränge, die man abstreift und zu Kugeln formt. Das Zapfen muss an trocknen Tagen geschehen. Die besten Resultate scheinen in den Monaten Januar bis April und August und September erhalten zu werden. Das Zapfen kann in Zwischenräumen von einer Woche oder 4—8 Wochen wiederholt werden. Das zweite Abzapfen giebt einen reicheren Ertrag als das erste; auch das dritte und vierte liefert reichlich Kautschuk. Das Klima von Bengalen hat sich für die Cultur der Heveae nicht sehr günstig erwiesen. Dagegen gedeihen die Kautschukplantagen von Mergui in Unterbirma. Die Bäume blühen im Januar, die Frucht bildet sich im März und April und reift im Juli und August in der Regenzeit. Weniger befriedigend sind die in Nilambur in Südindien erhaltenen Resultate, dagegen haben sich Straits Settlements als geeignetes Terrain ergeben. Nach Mittheilungen aus Perak ist das dort aus Heveae gewonnene Kautschuk besser und im Preise höher als der sonst von dort gesandte Kautschuk. Immerhin bleibt es merkwürdig, dass die Taxation für den ostindischen Heveakautschuk bisher nie so hoch wie für den Parákautschuk ausfiel. Ob die Bereitungsweise daran Schuld ist, steht dahin. Aus anderen Colonien ist Heveakautschuk bisher nur von Trinidad probeweise nach England gelangt. Nach dem

Berichte des Superintendenten des botanischen Gartens in Trinidad liefern die Hevea nicht so viel Saft wie die Kautschuk liefernden Castilloaarten und wachsen auch nicht so rasch wie diese, gedeihen aber an Stellen, wo die Castilloa nicht vorkommt. In Afrika sind nur noch einige Bäume vorhanden. So in Lagos, Sierra Leone, Gambia und an der Goldküste, auch in den französischen und deutschen Colonien. In Guyana scheint Hevea brasiliensis nicht gut fortzukommen, dagegen finden sich dort zwei einheimische Species, *Hevea pauciflora* Müller Arg. und *H. confusa* Hemsl., von denen die letztere gegenwärtig im botanischen Garten in Trinidad cultivirt wird. Es giebt übrigens in Guyana noch eine Anzahl von anderen Kautschukbäumen. Nach den neuesten Mittheilungen verspricht davon am meisten der sogen. Hatie, der im oberen Becken des Essequebo und Mazaruni sich findet und wahrscheinlich einiges von dem rohen Kautschuk liefert, der mitunter aus Guyana kommt. Der Baum findet sich auch in einigen Bezirken am Flusse Pomeroon. Ein grosser Baum soll mehrere Pfund Kautschuk liefern. Eine als Macwarieballi bezeichnete, kautschukgebende Liane wurde in Kew als Forsteronia gracilis bestimmt.

Die Cascarilla-Rinde wurde im Pharmaceutical Journal [1]) beschrieben. Neue Momente finden sich in der Abhandlung nicht; von einiger Wichtigkeit aber ist der Hinweis auf eine vor einiger Zeit entdeckte Fälschung. Diese besteht aus einer Rinde, die den stärkeren Stücken der Cascarillrinde in Bezug auf Grösse und Anwesenheit von Apothecien von Flechten sehr ähnelt, aussen aber blass chamoisfarben, nicht kalkig weiss ist und deren Korkschichten nicht abblättern. Die Innenfläche der Rinde ist röthlichbraun, deutlich gestreift, nicht aromatisch aber bitter; die Tinctur wird durch Eisenchloridlösung dunkel. Unter dem Mikroskop fallen zahlreiche rundliche Gruppen von Sklerenchymzellen auf.

Die alkaloïdischen Bestandtheile der Cascarillarinde wurden von Naylor [2]) von neuem untersucht und zwar im Hinblick auf die Beobachtung von Boehm, welcher in der Rinde einen dem Cholin sehr ähnlichen Stoff gefunden haben will. Die Rinde wurde mit Chloroformwasser, welches 3 % Oxalsäure enthielt, erschöpft, das Perkolat mit Ammoniak alkalinisirt, eingeengt, mit Bleiacetat versetzt, filtrirt, mit Schwefelsäure entbleit, wieder mit Ammoniak alkalinisirt und dreimal zur Entfernung des Cascarillins mit Aether ausgeschüttelt. Die wässerige Flüssigkeit wurde dann mit Chloroform ausgeschüttelt, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Threshs Reagens versetzt. Das hierbei entstehende Präcipitat wurde mit Silbercarbonat zersetzt und filtrirt. Das Filtrat säuerte Verf. mit Salzsäure an, engte es ein, filtrirte es und versetzte es mit Platinchlorid, wobei ein Niederschlag entstand, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren eine dunkelgelbe, krystallinische Masse darstellte. Durch Zersetzen dieses Platin-

1) 4 Ser. 1898, 1470. 2) Pharm. Journ. 1898, No. 1447.

salzes mit Schwefelwasserstoff wurde daraus das Chlorid der Base hergestellt. Dieses Chlorid gab beim Verbrennen Trimethylamin, was auf Verwandtschaft mit Cholin deutet, da es aber in Alkohol unlöslich ist, beim Erhitzen unter Aufblähen schmilzt, und da das Platinsalz 30,16 % Platin giebt, besteht die Base ohne Zweifel nicht aus Cholin, sondern Betain. Aus der Chloroformausschüttelung wurde ein Alkaloïd dargestellt, welches sich bei den damit vorgenommenen Reactionen als reines Cascarillin erwies.

Ein Mangel an Cascarilla macht sich, wie im „Chemist and Druggist" mitgetheilt wird, neuerdings unliebsam fühlbar. Die Rinde dient bekanntlich ausser zu pharmaceutischen Zwecken, besonders in der Tabak- und Likör-Industrie; ihre mangelhafte Zufuhr giebt in diesen Industrien augenblicklich zu ernster Besorgniss Anlass. Das Vorkommen der echten Cascarillarinde ist fast ausschliesslich auf die Bahama-Inseln Eleuthera, Andros und Long beschränkt. Einst gedieh der Baum auch auf den benachbarten Inseln, wo er indessen jetzt ausgestorben ist. Allmählich scheint dieser Process auch auf den genannten Inseln vor sich zu gehen, da die Sammler von Jahr zu Jahr mehr Schwierigkeiten haben, die verlangte Menge der Rinde zusammen zu bringen. Die jährliche Ernte soll nur noch 200 Säcke zu 140 Pfund betragen und die Qualität der Rinde wird dabei immer geringer. Dazu kommt noch, dass die Sammler bisher keine höheren Preise für ihre Ernten erziehlt haben; erst in neuester Zeit haben sich einige Importeure zur Zahlung besserer Preise verstanden, so dass zu hoffen ist, dass die Sammler grössere Anstrengungen machen werden, um eine hinreichende Menge der Rinde zusammenzubringen. Die Cascarille gehört zu den Rinden. welche das ganze Jahr hindurch gesammelt werden können; die Sammler auf den Bahama-Inseln wünschen jedoch die Aufträge recht zeitig, um ihre Zeit danach einzutheilen.

Ueber die Behandlung der Lepra auf den Fidschi-Inseln von L. Lewin [1]). Verf. gelangte in den Besitz eines Berichts von Rev. Moore über die Behandlung der Leprösen auf den Fidschi-Inseln, dem er Folgendes entnimmt. Der Lepröse begiebt sich in eine kleine leere Hütte. Dort wird von seinen Freunden sein nackter Körper mit grünen Blättern gerieben und dann mit diesen ganz bedeckt. Darauf entzündet man ein kleines Feuer und legt auf dasselbe einige Stücke des giftigen *Sinubaumes*. Sobald der dicke schwarze Rauch aufzusteigen beginnt, werden dem Leprösen Hände und Füsse gebunden, ein Tau wird an seinen Hacken befestigt, und er damit über das Feuer gezogen, sodass sein Kopf etwa 15 Zoll vom Boden entfernt, mitten im giftigen Rauche sich befindet. Seine Freunde ziehen sich zurück und schliessen die Thür. Niemand lässt sich durch Schreien, Hülferufen und das Flehen des im Rauche zu ersticken glaubenden Kranken erweichen. Oft lässt man einen solchen stundenlang in der Hütte, bis er das

1) D. med. Wchschr. 1898.

Bewusstsein verliert. Glauben die Freunde, dass der Lepröse hinreichend durchräuchert ist, dann kratzen sie den „Schleim" vom Körper und schneiden tiefe Wunden in die Haut, bis das Blut fliesst. Alsdann legt man den Kranken auf eine Matte. In einzelnen Fällen stirbt er durch die Procedur, in vielen ist die Gesundheit dadurch verbürgt. Die Wissenschaft hat keinen Grund, sagt Lewin, eine derartige Angabe über ein Volksheilmittel nicht zu berücksichtigen, da vieles auf diesem Boden Erwachsene zu dem Besten gehört, was die Therapie aufzuweisen hat. Verf. hält es für angebracht, auf diese Therapie hinzuweisen, die sich ihrer Grausamkeit und Lebensgefahr leicht entkleiden liesse. Der *„Sinubaum"* ist die Euphorbiacee *Excoecaria Agallocha* L. Sie findet sich auch in Indien, dem malayischen Archipel, Neu-Guinea, den Inseln des Stillen Oceans bis zu den Freundschaftsinseln an den Küsten in Mangrovesümpfen, auf trockenem Boden über die Hochwassermarke und ist leicht erhältlich. Nach der Verwundung seines Stammes liefert er einen weichlichen weissen Milchsaft, der angeblich für sich allein auch in Australien und Neu-Guinea zur Heilung der Lepra benutzt wird. Eingetrocknet stellt er eine kautschukähnliche Masse dar, die zu 0,06—0,12 g den Bootsleuten der vorderindischen Küste als Purgans dient. Schon die Bezeichnungen: Excoecaria, i. c. Arbor excoecans, „Blinding tree" oder „Arbre aveuglant" deuten darauf hin, dass dem Safte örtlich entzündungserregende Eigenschaften zukommen. Fast jede milchende Euphorbiacee besitzt solche, und von jeder wurde mit einem gewissen Rechte behauptet, dass sie Blindheit durch Ophtalmitis erzeugen könne, wenn der Saft in das Auge gelange. Trockenes Holz scheint nur geringe Wirkungen an der Haut zu äussern. Dünne Zweigscheiben, die Verf. stark angefeuchtet mit Pflasterstreifen auf seinem Vorderarme befestigte und dort ca. 2 Stunden liegen liess, erwiesen nur Röthe und einen begrenzten papulösen Ausschlag.

D. Hooper [1]) hat eine in Hyderabad für sehr giftig geltende und besonders als Fischgift in Ansehen stehende Droge, die rothbraune, aussen mehr dunkelbraune Rinde von *Cleistanthus collinus* Benth. (Lepidieropsis orbicularis Müll. Arg.) chemisch untersucht. Die unter den Namen Kodarsi und Oduvan bekannte Pflanze enthält indess ausser reichlichen Mengen Gerbsäure, die allerdings für Fische durch Schädigung der Kiemen lebensgefährlich werden kann, kein eigenthümliches toxisches Princip. Die Angaben über die kriminelle Verwendung der Kodarsirinde müssen demnach als unbegründet bezeichnet werden, wenn die von Hooper untersuchte Rinde in Wirklichkeit diese gewesen ist.

Eine Warnung vor dem Manzanillobaume, Hippomane Manzinella L. hat J. T. Rothrock [2]), Commissionar der Forsten von Pennsylvanien erlassen, indem er den amerikanischen Soldaten

1) Pharm. Journ. 1898, July 23, p. 74.
2) Bull. of Pharm. 1898, No. 8.

mittheilt, dass der Baum an den Küsten Cubas und der übrigen westindischen Inseln gedeihe. Der Baum ist 40—50 Fuss hoch, hat ovale, spitze, gezähnte, durchscheinende, bis 4 Zoll lange Blätter, die im frischen Zustande abgebrochen einen Tropfen Milchsaft ausfliessen lassen. Die Frucht in gelblichgrün, wohlriechend, von Apfelform, versucht man, sie zu geniessen, so wird bald der Mund wund. Hat man irgend welche Theile des Baumes berührt und geräth dann zufällig mit der Hand in die Augen, so werden diese heftig entzündet. Alle Schleimhäute werden bei Berührung mit dem Baume angegriffen. Hat der Verletzte keine ärztliche Hülfe zur Hand, so ist das beste Mittel gegen die von dem Baume davongetragenen Wunden, dieselben mit Salzwasser zu waschen.

Hura crepitans L. ist nach J. F. Pool in Surinam der gewöhnlichste Waldbaum, wo er „postentree" (wahrscheinlich vom englischen „poison-tree" abgeleitet) genannt wird. Seine mittlere Höhe beträgt 15 m, die maximale Höhe 25—30 m. Er ist auf seiner ganzen Oberfläche mit scharfen Stacheln bedeckt, die das Fällen des Baumes zu einer sehr gefährlichen Arbeit machen. Gelangt der Milchsaft ins Auge, so ist damit meist eine schwere Schädigung der Sehkraft verbunden, als Gegenmittel leisten Waschungen mit Milch gute Dienste. Die Früchte dienen Papageien und anderen Vögeln als Nahrung; mit Sand gefüllt werden sie als Briefbeschwerer verwendet. Als Arzneimittel ist kein Theil der Pflanze im Gebrauch. Das Holz dient nur als Brennmaterial. Boussignault hat aus dem Milchsaft einen wirksamen Bestandtheil Namens „Hurin" abgeschieden, eine geruchlose, ölartige, sehr scharf schmeckende Flüssigkeit, welche in Alkohol, Aether und fetten Oelen löslich, in Wasser unlöslich ist. Durch Zufügung von Salpetersäure verharzt die Flüssigkeit; Alkalien bleiben ohne Einwirkung.

Die von Griffith aus Tampico gesandten Knollen der als *Jicamilla* bezeichneten Pflanze stammen nach den in Kew gemachten Untersuchungen [1]) von *Jatropha macrorrhiza* Benth. und nicht von Jatropha Curcas ab.

Omphalea megacarpa Hemsl. ist eine baumartige Euphorbiacee Westindiens, deren Samen nach Calmody [2]) ein mild schmeckendes, aber stark purgirendes Oel liefern. Die Hälfte des in einem einzigen Samen vorhandenen Oeles bewirkt in 3 Stunden Purgiren ohne Leibschmerzen. Nach der von Hart gegebenen Beschreibung hat die Frucht, in welcher die Samen enthalten sind, etwa $3^1/_2$ Zoll im Durchmesser und hat eine glatte, $^1/_4$—$^3/_8$ Zoll dicke Aussenhaut. Die Schale der Samen ist hart, dunkel, der Kern schmeckt süss und nussartig. Die Samen wiegen 13 g, werden aber von einer 2 g schweren Pulpa umgeben, die zur Hälfte aus reinem Stärkemehl besteht, das sich als eigenthümlich unregelmässige, theils dreieckige, theils sphärische Körner darstellt, die

1) Kew. Bull. 1898, 133/134, p. 29.
2) Pharm. Journ. 1898, Febr. 26, 184.

in Massen von 0,6—1,2 zusammenliegen. Die Samen sollen von den Jägern gegessen werden und desshalb den Namen Hunters Nut (Jägernuss) erhalten haben. Obschon diese neue Spezies Omphalea selten ist, verdient sie dennoch Beachtung, weil es in Centralamerika eine grössere Anzahl Arten dieser Gattung giebt, die vermuthlich dieselben Eigenschaften besitzen. Bei Sonsonate findet sich die als Tambor bezeichnete *Omphalea oleifera* Hemsl., deren Oel analoge Eigenschaften besitzen soll. Die Frucht wird im Februar und März reif.

Die Anatomie der Wurzel von Stillingia silvatica wurde von L. E. Sayre [1]) beschrieben. Der Verf. verschaffte sich Wurzeln aus Florida und Georgia; das eine der erhaltenen Muster aus Georgia bestand aus einer fremdartigen Droge. In südlichen Gegenden kommen vier Arten vor, *St. silvatica, S. aquatica, S. ligustrina* und *S. sebifera.* Die letztere Art ist in China heimisch; ihre Früchte dienen zur Bereitung eines festen Fettes, welche zwischen Schale und Samen liegt. Die Samen enthalten Oel. St. silvatica hat eine grosse, holzige Wurzel, von welcher zahlreiche 1—3 Fuss hohe Stämme ausgehen. Die Wurzel ist 20—30 cm lang, bei 20—30 cm Durchmesser, fast cylindrisch, verzweigt, fest, runzelig, von bräunlicher oder heller Farbe. Der Bruch zeigt eine dicke Rinde und poröses Holz. Geruch unangenehm, Geschmack scharf und stechend. Sie enthält ätherisches Oel. In Schnitten durch ca. 1 cm dicke Wurzeln nimmt der centrale Holzcylinder ungefähr den halben Durchmesser der Wurzel ein. Die dicke Rinde enthält zahlreiche Bastfasern, welche von dünnwandigen Parenchymzellen umgeben sind und gelbe Harzzellen. Im Holzcentrum sind die Elemente in radialen Reihen angeordnet. Die Zellen sind dünnwandig und etwas gestreckt. Nach dem Centrum zu sind sie zusammengesetzt und besitzen hier verdickte Wände. Das holzige Centrum ist von zahlreichen Tracheïden durchsetzt, welche in vier oder fünf radialen Reihen sehr regelmässig angeordnet sind. Die Kambiumzone ist durch platte Zellen charakterisirt. Die Wurzel enthält bemerkenswerthe Mengen von Stärke. Die Körnchen sind rundlich und besitzen ein excentrisches Hilum.

Cassava- oder Manihot-Stärke aus Togo ist von Thoms [2]) untersucht worden. Das Muster bestand aus einem rein weissen, geruchlosen, völlig unzerkleinerten, stückigen Pulver, das unter dem Mikroskop Stärkekörner in der Form der käuflichen Manihotstärke zeigte. Beim Verkochen mit Wasser liess sich ein ausgezeichneter Stärkekleister bilden, mit Hülfe von schwacher Oxalsäurelösung konnte mit Leichtigkeit eine Ueberführung der Stärke in Dextrin bewirkt werden. Die Stärke enthielt Wasser 15,310 %, Stickstoff 0,175 %, durch Aether ausziehbare Substanz 0,46 %, Stärke 83,71 %, Holzfaser 0,15 % und Asche 0,195 %; sie er-

1) The Drugg. Circular and chem. Gaz. 1898, No. 1.
2) Tropenpflanzer 1898, No. 9.

weist sich hiernach als ein für Zwecke des Haushaltes und für die Pharmacie brauchbares Product.

Ueber das verschiedene Verhalten von *Crotonöl nach Massgabe der Darstellung* machte Javillier [1]) die folgenden Angaben. Es beträgt bei Crotonöl:

	durch Pressen gewonnen	durch Aether gewonnen	durch Alkohol gewonnen	Handelswaare
die Jodzahl (Hübl)	109	108	91,2	—
die Verseifungszahl	192,9	194,5	260,6	205,6
die Säurezahl	27,8	30,9	60,1	—
der Gefrierpunkt	— 7°	— 7°	— 8°	—

Die Ausbeute an Oel stellt sich beim Pressen auf 12,5, beim Extrahiren mit Aether auf 38, bei Digestion mit 95° Alkohol auf 12 %.

Ueber das Oel der Bankoulnuss von De Negri [2]). Die Bankoulnüsse, auch Kemirinüsse genannt, stammen von *Aleurites moluccana*, *Al. ambinux*, Villd. — *Aleurites triloba*, Foers. — *Croton moluccanum*, L. — *Juglans camirium*, Lour. — *Jatropha moluccana*, Ham. Der Baum ist in der heissen Zone Asiens, speciell in Ostindien, Ceylon und China einheimisch, auch auf den Molukken, Java, den Gesellschaftsinseln, Philippinen und Sandwichsinseln ist derselbe sehr verbreitet, kommt ausserdem in Reunion, Guyana, Martinique und Neu-Kaledonien vor. Die Frucht ist eine dicke Steinfrucht, fleischig, mit einer Gummischicht bedeckt, im Inneren enthält dieselbe zwei steinharte Samen von der Grösse einer Nuss, oben zugespitzt, auf der unteren Seite abgerundet, mit zwei Höckern an den Seiten. Die Oberfläche der Frucht ist uneben, mit einer haarartigen Decke versehen, die von einer weissen Absonderung herrührt. Die Samenschale ist schwarz, sehr hart, der Same weiss, fleischig, kompakt, von angenehmem Geschmack, an den der Haselnuss erinnernd. Der Same enthält sehr viel Oel; Verf. gewann aus demselben durch Extraction mit Petroläther, resp. Aether 62,25 % Oel. In seiner Heimath wird das Oel entweder durch Pressung oder durch Auskochen erhalten. Dasselbe ist lichtgelb, wird leicht ranzig und ist im hohen Grade trocknend. Verf. fand bei der Untersuchung extrahirter Oele folgende Daten:

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1898, 525.
2) Oesterr. Chem. Ztg. 1898, S. 202.

	mit Aether ausgezogen	mit Petroläther ausgezogen
Spec. Gew. bei 15° C.	0,926	0,920
Erstarrungspunkt des Oeles	bei 18° noch flüssig	
Schmelzpunkt der Fettsäuren	20—21°	—
Erstarrungspunkt der Fettsäuren	13°	—
Verseifungszahl des Oeles	187,36	184,0
Jodzahl des Oeles	139,34	136,29
Jodzahl der Fettsäuren	144,13	142,71
Refractometerzahl bei 15° C.	76—75,5	

Ueber das Curcasöl, welches aus den Samen von *Jatropha Curcas* gewonnen wird und auch unter den Namen Purgirnussöl oder Purgueiraöl bekannt ist, veröffentlichte O. Klein [1]) einige interessante Daten. Das Oel wird durch heisses Pressen aus den zerkleinerten Samen gewonnen und als Schmieröl, sowie zur Beleuchtung und zur Kerzen- und Seifenfabrikation verwendet. Es soll auch als Verfälschung von Olivenöl vorgekommen sein, doch dürfte es sich hierbei nur um eine zufällige Verwechslung, nicht um absichtliche Unterschiebungen handeln, da es sich durch seinen charakteristischen Geruch sehr bald verräth. Das Curcasöl setzt sich aus den Glyceriden der Palmitin-, Stearin-, Oel- und Linolsäure zusammen. Vielleicht kommen hierzu kleine Mengen Glycerid der Myristinsäure. Seine physikalischen Konstanten sind nach Klein die folgenden:

	Kalt gepresst	Heiss gepresst	Kalt gepresst	Extrahirt mit Aethyläther	Handelöl heiss gepresst
Spec. Gewicht	921,0	924,0	919,9	920,7	920,8
Brechungsexponent bei 25° .	1,4686	1,4689	1,4687	1,4687	1,4681
Jodzahl	109,8	109,1	110,4	109,1	107,9
Verseifungszahl	203,5	203,6	197,5	197,0	198,1
Freie Säure	4,96	4,65	0,83	0,57	0,68
Flüchtige Säure	7,10	5,5	—	—	—

Das chinesische und japanische Holzöl, benannt „wood Oil",

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, 44.

ist von A. Zucker[1]) untersucht worden. Das Oel dient bekanntlich als ein Grundstoff in der berühmten chinesischen und japanischen Lack-Industrie; es wird aus den Samen von *Aleuritis cordata* und *Elaeococca vernicia* durch Auspressen theils auf heissem, theils auf kaltem Wege gewonnen. Das kalt gepresste Oel ist das bessere, da es rascher trocknet. Die Kerne enthalten ca. 53 % Oel, von welchem jedoch nur 40 % ausgepresst werden. Man unterscheidet hauptsächlich zwei Handelssorten: Kantonöl und Hankowöl. Von Hankow aus sollen jährlich ca. 200000 chinesische Piculs (1 Picul = 60 kg) nach chinesischen Inlandplätzen verladen werden. Das importirte Oel stellt eine klare, gelblich gefärbte, durchsichtige, geschmacklose Flüssigkeit dar, deren Consistenz und Geruch an Rhizinusöl erinnert. Das vom Verf. untersuchte Oel besass ein spec. Gew. von 0,937; der Schmelzpunkt der Fettsäure lag bei 43,84°, der Erstarrungspunkt bei 31,4°; Verseifungszahl 197; Jodzahl 163; Säuregehalt, auf Oelsäure berechnet, 2,06 %, Viskosität, mit dem Redwood'schen Viskosimeter bestimmt, 38. Das Oel lässt sich mit Chloroform, Aether, Petroläther und fetten Oelen in jedem Verhältniss mischen, dagegen nicht mit Alkohol. Mischt man nach Jenkins 5 g Holzöl mit 2 cc Schwefelkohlenstoff und 2 cc Chlorschwefel, so erhält man eine dicke Gallerte bei unverfälschtem Oele. Diese Reaction tritt nicht ein, wenn das Oel in betrügerischer Absicht mit dem Oele von *Dipterocarpus turbinatus* gemischt wird. Bei der Elaidinprobe giebt echtes Oel eine rothbraune Masse; verfälschtes wird zu einer schmierigen Flüssigkeit. Damit das Oel zur Lackfabrikation verwendet werden kann, muss es von den Schleim- und Eiweissstoffen befreit werden, doch darf hierbei die Temperatur 200° nicht übersteigen. Es scheint viel verfälschtes Oel importirt worden zu sein.

Ueber den chinesischen Holzölbaum äusserte sich A. Henry[2]) auf Grund der von den amerikanischen Consuln in China eingesandten Berichte. Die Pflanze ist bekanntlich *Aleurites cordata* Stend. (*Elaeococca cordata* Blume, *Dryandra cordata* Thunb.) und heisst bei den Chinesen „Tung", eine Bezeichnung, die im Allgemeinen für Bäume mit herzförmigen Blättern gebraucht wird („paotung" ist beispielsweise *Paulownia imperialis*, „wu-tung" ist *Sterculia platanifolia* L., „tze-tung" ist *Erythrina Indica* Lam. etc.). Der Holzölbaum wird speciell „tung-tze", „yu-tung" oder „ying-tzetung" genannt. Das Oel wird in China meist zum Firnissen des Holzes verwendet, da es giftig ist, wird es auch zum Oelen der Schiffsböden verwendet, als Mittel gegen den Bohrwurm etc. Auf die Haut wirkt das Oel nicht reizend. Durch Verbrennen des Oels erhält man ein Product, welches die Basis der besten chinesischen Tusche giebt. Der Baum kommt fast in ganz China wie auf Formosa und in Japan vor, er wird meist 20 Fuss hoch,

1) Pharm. Ztg. 1898, No. 70.
2) Amer. Drugg. and Pharm. Record. 1898, No. 3.

doch kommen auch 50 Fuss hohe Exemplare vor. Die Blüthen sind roth, die Frucht ähnelt äusserlich einer Wallnuss, sie enthält drei bis fünf grosse Samen. Die Production des Oels in China ist eine enorme. Seine Haupteigenschaft ist die des schnellen Trocknens. Es wird dringend empfohlen, den Baum in anderen Gegenden, besonders in den Vereinigten Staaten einzuführen.

Filices.

Rhizoma Filicis. Caesar u. Loretz[1]) haben sich mit der Gehaltsprüfung der Filixwurzel wieder vielfach beschäftigt und bei den einzelnen Handelssorten wieder eine ganz ausserordentliche Verschiedenheit des Gehalts konstatiren können, welche in der Hauptsache lediglich von dem Standort und der Zeit der Einsammlung abhängig war, wobei dann allerdings auch in zweiter Linie die für den betreffenden Jahrgang in Betracht kommenden Witterungsverhältnisse ihren Einfluss zur Geltung brachten. Die einzelnen, versuchsweise zur Gehaltsbestimmung auf Extract verarbeiteten Wurzelproben ergaben 30 % Roh-Filicin, 7,90 % Filixsäure bis 13,83 % Roh-Filicin, 0,18 % Filixsäure.

Untersuchungen über Aspidium spinulosum veröffentlichte Poulsson[2]). Derselbe fand, dass die fünf wichtigsten Inhaltsstoffe des Rhizoms sowohl in chemischer Hinsicht als auch in Bezug auf pharmakologische Wirkungen sich dem Filicin nahe verwandt zeigen. Es sind dies folgende, von Poulsson näher charakterisirte Körper: Polystichin (gelbe Polystichumsäure), Polystichnin, Polystichocitrin und Polystichoflavin. Sie sind alle in Wasser unlöslich, in Aether, Essigäther, Benzol, Toluol, Chloroform und Aceton mehr oder weniger leicht, in Aethylalkohol bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig, beim Erwärmen dagegen in reichlicher Menge löslich. Die alkoholischen Lösungen werden durch Eisenchlorid in verschiedenen Nüancen von roth und braun gefärbt. Sie sind ferner in Aetzalkalien bei nicht zu grosser Verdünnung leicht, in Alkalicarbonaten bei Zimmertemperatur wenig löslich. Die alkalischen Lösungen werden meist beim Erwärmen rasch zersetzt. Alle sind in concentrirter Schwefelsäure löslich; beim vorsichtigen Erwärmen färben sich diese Lösungen tiefroth und verbreiten dabei einen intensiven Geruch nach Buttersäure. Sie verhalten sich in vielen Beziehungen wie schwache Säuren. Die pharmakologischen Wirkungen sind mit nur geringen Abweichungen den bekannten Wirkungen des Filicins analog.

Extractum Filicis spinulosi aethereum aus dem Rhizom von *Aspidium spinulosum* Sw. hat Laurén[3]) als brauchbares Bandwurmmittel erfunden. Es wirkt genau so wie Extr. Filicis maris aeth. und kann als Ersatz für dieses empfohlen werden, wenn Filix mas schwer zu beschaffen ist, wie z. B. in Finnland.

---

1) Handelsbericht 1898, Sept. 649.
2) Arch. f. exp. Pathol. 21, 4/5.
3) Finsk. Läkaresällskapets Handl. Bd. 89, 9.

Rhizoma Filicis. Nach Plzák enthalten die böhmischen Rhizome des Wurmfarns 0,5 % Filixsäure.

Rhizoma und Extractum Filicis in therapeutischer, chemischer und toxikologischer Beziehung von E. Düsterbehn [1]).

Als *Ersatz für* die unter dem Namen *Penghawar-Djambi* als blutstillendes Mittel in den Handel kommenden Wurzelhaare tropischer Farne (Paleae Cibotii) empfiehlt A. Gawalowski [2]) die Wurzelhaare einheimischer Farne, insbesondere Aspidium Filix mas. Auch manche Torfarten, wie sie z. B. von K. A. Zschörner u. Co. in Wien und von Kraul u. Wilkening in Hannover verarbeitet werden, bestehen zum grossen Theil aus abgestorbenen Filixrhizomen. Nach Vorbehandlung dieses Materials auf dem Reiss-und Klopfwolf, Krempel- und Flormaschine erhält man ein feinwolliges Gefaser, welches mit phenolschwefelsaurem Kupfer imprägnirt ein billiges und rasch blutstillend wirkendes Verbandmittel giebt.

Frankeniaceae.

Fouquiera splendens, die Stammpflanze des Ocotilla-Wachses ist von Schär [3]) näher bearbeitet worden. Die Pflanze ist ein amerikanischer Dornstrauch, der in Algier als Zierstrauch benutzt wird. Sie ist in den mittleren und oberen Flussgebieten des Rio grande einheimisch wie in den Grenzgebieten von Mexiko und Texas und in Arizona und Colorado. Die ganze Pflanze zeigt fächerartigen Charakter, sie bildet fächerartig vom Hauptstamme abgehende, dornige Aeste mit dunkelgrünen Blättern. Die Blüthen sind scharlachroth und trompetenförmig. Die Aststücke sind auf dem Querschnitte hellbräunlichgelb mit ½—1 cm breiter, mattgrauer Rinde. Diese ist aussen mit warzenartigen Erhöhungen und mit graugelben Dornen besetzt. Ein Exophloëm im anatomischen Sinne fehlt. Auch eine als Mesophloëm auftretende primäre Rinde ist nicht mehr vorhanden, sondern es prädominirt im Rindenquerschnitte ein eigenthümliches Dauergewebe, das der sekundären Rinde entspricht. In dem innerhalb der relativ schmalen äussersten graugefärbten Zone liegenden Rindentheile sind deutlich 2 Schichten zu unterscheiden. Unter diesen ist am auffallendsten die nach aussen gelegene, aus Hornbändern bestehende Schicht, die aussen ablösbare, innen kompakte Hornbänder enthält. Erstere sind mattglänzend, mit Wachs überzogen und wie Fackeln brennbar; sie bestehen aus sklerenchymatischen Fasern, die keine Ligninreaction, sondern nur die Cellulose-Reaction gaben. Die innerste Schicht der Innenrinde stellt ein faserig-holziges Gewebe dar, welches in der Hauptsache aus Fasern besteht, deren Gewebe von Parenchymstreifen und Krystallschläuchen durchsetzt ist. Das Wachs lässt sich aus der gepulverten Rinde mittelst Petroläther

1) Apoth. Ztg. 1898, 713, 720, 729, 734.
2) Zeitschr. d. allgem. öst. Ap.-Ver. 1898, 671.
3) Archiv d. Pharm. Bd. 236, 1898, S. 1.

zu 9 % der lufttrockenen Droge ausziehen. Spec. Gew. 0,984, Schmp. 84—85°. Es ist in warmem absol. Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff etc. leicht löslich. Durch Verseifung wurde von Abbot Melissylalkohol und eine Fettsäure, vermuthlich Cerotinsäure, isolirt. Die Rinde enthält ferner ein saures Harz. Ob das Wachs pharmaceutisch verwendbar ist, wäre durch practische Proben festzustellen.

Fungi.

Chitin bei Pilzen. Früher, als man unter der Herrschaft der Naturphilosophie nach Kennzeichen suchte, die eine Unterscheidung zwischen Thier und Pflanze sicher zuliessen, glaubte man eine Zeit lang in der Cellulose einen Stoff zu haben, der ein Lebewesen mit Gewissheit als Pflanze bestimmte. Da wurde entdeckt, dass im Mantel der Tunikaten, der Salpen, typische Cellulose enthalten sei, und die Unterscheidung wurde hinfällig. Bis vor wenigen Jahren hätte man in ähnlicher Weise, wenn man heute auf derartige Begriffsbestimmungen überhaupt noch Werth legte, das Chitin als charakteristisch für die Zugehörigkeit zum Thierreich bezeichnen können. Es tritt dort bekanntlich in den verschiedensten Kreisen, besonders bei den Gliederfüssern, sehr häufig aber auch schon bei den Urthieren, als Skeletsubstanz auf. Im Jahre 1894 machte Gilson aber die Mittheilung, dass die sogenannte Cellulose der Pilze Reactionen gebe, die denen des Chitins sehr ähnlich seien. Nun waren allerdings über die Wandsubstanz der Pilzhyphen schon so viel widersprechende Meinungen geäussert worden, dass man bei der Unsicherheit unserer Kenntnisse über die Beziehungen zwischen reiner Cellulose und ihren Modificationen auch auf die neue Deutung nicht viel Gewicht legen konnte. Die Gilson'schen Reactionen [1]), namentlich die Bildung von Glukosamin durch Einwirkung von Salzsäure, wurden aber auch von anderer Seite bestätigt, so dass über die chemische Natur der „Pilzcellulose“ jetzt kein Zweifel mehr besteht. Gilson hatte gezeigt, dass durch Schmelzen der Pilzhyphen in Kalilauge das Chitin in einen stickstoffhaltigen Körper, Mycosin, übergehe. Die Eigenthümlichkeit desselben, mit Jod-Jodkalium und einer Spur Säure eine röthlich-violette Färbung anzunehmen, hat nun v. Wisselingh [2]) benutzt, um eine mikrochemische Methode zur Untersuchung der Zellwände auszuarbeiten. Auf diese Weise hat er eine grosse Menge von Pilzen, Vertreter aller wichtigen Gruppen, auch untersucht, um über die Verbreitung des Chitins genaueres festzustellen. Es zeigte sich, dass Chitin und Cellulose, deren chemische Verwandtschaft ja öfters behauptet worden ist, auch in den mikrochemischen Reactionen einandert sehr ähneln. Wisselingh war deshalb genöthigt, auch für die Darstellung reiner Cellulose und

1) Ber. chem. Ges. 28, 1, S. 821.

2) v. Wisselingh. Mikrochemische Untersuchungen über die Zellwände der Fungi. Pringsheims Jahrb. XXXI, S. 619.

ihre Prüfung unter dem Mikroskop ein neues Verfahren zu ersinnen. Er benutzt für die Reindarstellung der Cellulose deren Eigenschaft, bei Erhitzung in Glycerin auf 300° allein ungelöst und unzersetzt zu bleiben, während die übrigen Bestandtheile der Zellwände bei einer solchen Temperatur sämmtlich verschwinden. Die Prüfung geschieht in der Weise, dass die Präparate mit Glycerin in kleine Glasröhrchen gebracht, diese zugeschmolzen und in einem Oelbad auf 300° erhitzt werden. Ebenso wie Cellulose verhält sich bei einer solchen Behandlung das Chitin. Um Farbenreaction unter dem Mikroskop zu geben, muss Chitin in Mycosin verwandelt werden. Wisselingh empfiehlt, die Kalilauge ebenfalls in der Weise einwirken zu lassen, dass sie mit den Präparaten in zugeschmolzenen Glasröhrchen auf 160° erhitzt wird. Die von ihm genau geprüften Färbungen, die reine Cellulose und Mycosin durch Jodreagentien geben, seien in folgender Tabelle zusammengestellt. Chitin thierischer Herkunft verhielt sich genau so wie das aus Pilzen erhaltene:

		Cellulose	Mycosin.
Jodjodkalium:	Spur H_2SO_4	schwach blau, leicht auswaschbar	röthlich-violett
„ „	76 °/₀ H_2SO_4	tiefblau	Färbung verschwindet
1 °/₀ Jodlös. u. wenig Chlorzink:		schwach blau	rothviolett
„ „ 40—60 °/₀ „ „		dunkelblau, haltbar	blauviolett-blau
„ „ 70 °/₀ „ „		noch intensiver, aber vergänglicher	entfärbt

Durch Kongoroth wird reine Cellulose schwach, Chitin ebenfalls gefärbt, Fuchsin, Methylviolett und das jetzt viel verwandte Rutheniumroth färben reine Cellulose garnicht. Wie man sieht, sind die Reactionen der Cellulose und des Mycosins sehr ähnlich, und die frühere Angabe, dass die Substanz der Pilzhyphen durch langdauernde Behandlung mit Kalilauge in Cellulose übergehe, beruht auf einem leicht erklärlichen Irrthum. Das von Wisselingh angegebene Verfahren zeichnet sich nicht gerade durch Bequemlichkeit aus. Bei den Versuchen, die der Referent wiederholte, sprangen, wenn beim Einschmelzen und Erhitzen auch noch so vorsichtig vorgegangen wurde, doch ein Theil der Glasröhren, und die darin enthaltenen Präparate verdarben. Ueber die Verbreitung der beiden nahe verwandten Körper in den Pilzen hat v. Wisselingh das Folgende ermittelt. Sie kommen niemals neben einander vor. Bei den Bacterien und der Hefe lässt sich weder das eine noch das andere nachweisen. Unter den Myxomyceten findet sich bei Didymium Cellulose, bei Plasmodiophora Chitin. Hierbei ist

allerdings zu bedenken, wie Referent hinzusetzt, dass die verwandtschaftlichen Beziehungen der Plasmodiophora (des Pilzes der Kohlhernie) zu den echten Schleimpilzen sehr zweifelhafter Art sind. Bei den eigentlichen Myxomyceten hat Referent immer Cellulose gefunden. Bei Peronospora und Saprolegnia kommt nur Cellulose vor, bei Synchytrium und Empusa nur Chitin. Beide Gruppen der Oomyceten, die sich durch morphologische Kennzeichen trennen lassen, wären also durch die Beschaffenheit der Zellwand streng geschieden. Die höhern Pilze, Ascomyceten und Basidiomyceten, auch die Ascomyceten der Flechten enthalten nur Chitin. Das Vorkommen von Chitin und Cellulose scheint also für die systematische Anordnung der Pilze nicht ohne Bedeutung zu sein.

Auf einen neuen essbaren Pilz, *Verpa indigocola*, der reichlich auf den Resten von Indigofera tinctoria nach Extraction des Farbstoffes wächst, hat neuerdings Oudemans hingewiesen. Der in Java als Djamur tom (Indigopilz) bezeichnete Schwamm soll nach Untersuchungen in Kew Gardens eine Art Coprinus (Mistpilz) sein, was bei der auffälligen Verschiedenheit der Gattungen Verpa und Coprinus doch wohl kaum möglich ist. Es sei uns gestattet, bei dieser Gelegenheit auf eine für die Pilzcultur nicht ganz unwichtige Entdeckung in Frankreich hinzuweisen. Man hat nämlich gefunden, dass *Tricholoma nudum* Bull., eine Blätterpilzart, welche durch ihren blauviolett gefärbten Hut, ihre wenigstens im Anfange violetten Blätter und den graublauen oder weisslichen Stiel ausserordentlich leicht erkennbar ist, ausserordentlich günstige Chancen für die Cultur bietet. Die Sporen keimen auf abgefallenen Blättern und es bedarf nicht der Anlegung von Beeten aus Pferdemist, wie beim Champignon. Tricholoma nudum ist übrigens eine Herbstspecies wie die verwandte und noch häufigere Tricholoma equestre, die wahrscheinlich dieselben Chancen für die Cultur hat, im Gegensatze zu den zu derselben Abtheilung der Blätterpilze gehörigen Maischwämmen, Tricholoma gambosum und T. graveolens, die bei uns mehr als T. nudum für die ökonomische Verwerthung in Frage kommen [1]).

Secale cornutum. Der Gehalt der einzelnen Handelssorten erwies sich nach Untersuchungen von Caesar u. Loretz [2]) wieder als ein ganz ausserordentlich verschiedener, war in der Hauptsache von dem Standort, also wohl lediglich den Boden- und klimatischen Verhältnissen abhängig und die gewonnenen Resultate zeigen, wie nothwendig eine wirkliche Prüfung dieser Droge geworden ist, wenn man auf irgend welche Gleichmässigkeit der Wirkung rechnen will. Die erhaltenen Cornutin-Zahlen lagen zwischen 0,052, 0,069, 0,120, 0,185, 0,222 bis 0,270 % unter Zugrundelegung der Keller'schen Prüfungsmethode. Von einem ganz auffallend geringen und von C. u. L. bislang noch nicht beobachteten niedrigen Cornutingehalt, 0,069 und 0,052 % erwiesen sich von neuer deutscher Sammlung besonders ausgebildete, grosse

1) Pharm. Ztg. 1898. 2) Handelsbericht 1898, Sept., 649.

Sklerotien, wovon die letztere Probe aus einer Gegend stammt, welche den geschätztesten und höchst bewertheten Saatroggen producirt. Daraus lässt sich natürlich noch absolut kein Schluss ziehen, ob überhaupt ein Gehaltsrückgang bei sämmtlichen diesjährigen Handelssorten zu verzeichnen ist, denn es bedarf dazu erst noch weitgehenderer Prüfungen, welche bis jetzt nur auf einzelne Partien erst ausgedehnt werden konnten. Gegenüber einem von Léon Aymonier [1]) gemachten Vorschlag zur Conservirung des Mutterkorns, welcher darin bestehen soll, dass das frische Mutterkorn gleich nach dem Eintreffen durch Eintauchen in eine ätherische Lösung von Tolubalsam mit einem Ueberzuge versehen wird, ist es wohl kaum nöthig, dessen Bedeutung für die Praxis näher zu erörtern; unerwähnt möchten C. u. L. aber nicht lassen, dass eine mehrjährige vollkommene Conservirung des Mutterkorns selbst sowie seines Gehaltes leicht zu erreichen ist, wenn man die frisch eingegangene Droge sorgfältig über Kalk austrocknet und einfach in ein völlig trockenes, gut verschlossenes Gefäss bringt. In dieser Hinsicht von C. u. L. gesammelte Erfahrungen bei der Cornutinbestimmung des Mutterkorns haben das zur Genüge bestätigt.

Mit der Prüfung des Mutterkorns auf seine Wirksamkeit hat sich auch Houghton [2]) beschäftigt. Er fand, dass im Handel viel wirkungsloses Mutterkorn vorkommt und bezeichnet als beste Prüfung der Droge die physiologische, welche darin besteht, dass man nach dem Verfahren von Kobert und Grünfeld mit dem fraglichen Mutterkorn Hühner füttert. Ist die Droge wirksam, so nehmen die Kämme und Lappen der Hühner eine dunkele Farbe an und werden schliesslich gangränös. Mit Hülfe dieser Probe fand der Verfasser, dass 50—75 % des im Handel befindlichen Secale cornutum oder dessen Präparate für medicinische Zwecke unbrauchbar sind. Während der letzten drei Jahre hat Houghton auf diese Weise mehrere Hundert Muster der Droge untersucht und ca. 2000 engl. Pfund Mutterkorn als mehr oder minder unwirksam verworfen.

Gentianaceae.

Gentianose aus Gentiana lutea stellt man nach Em. Bourquelot und L. Nardin [3]) wie folgt dar: Frisch geerntete Wurzel von Gentiana lutea wird in dünne Streifen geschnitten, allmählich in siedenden 95 %igen Alkohol gegeben und dann 25 Minuten zum Sieden erhitzt. Das Filtrat wird destillirt, der Rückstand mit kohlensaurem Kalk versetzt, filtrirt und eingedampft. Nach 3—4 Wochen scheiden sich aus dem Verdampfungsrückstand Krystalle aus. Der Rückstand wird dann in möglichst wenig Wasser gelöst (1 Th. Wasser für 2 Th. Rückstand) und mit $4^1/_2$ Th.

1) Vgl. dies. Ber. 1897, S. 120.
2) Therap. Gaz. (3) XIV, 433.
3) Journ. d. Pharm. et de Chim. 1898, VII, 6.

95 %igem Alkohol versetzt. Nach 15 Stunden wird von dem sich ausscheidenden Harz abgegossen und die dann auskrystallisirende Gentianose aus 95 %igem Alkohol umkrystallisirt. Die Gentianose schmilzt bei 207—209°, $[\alpha]D = +31,25°$ (wässrige Lösung), reducirt Kupferkaliumlösung nicht, wird aber linksdrehend und reducirt stark nach der Behandlung mit verdünnter H_2SO_4.

Die schleimige Substanz der Enzianwurzel wurde von Bourquelot und Hérissy[1]) untersucht. Bekanntlich werden wässerige Enzianzubereitungen in der Kälte hergestellt, da heisses Wasser eine schleimige Substanz auflöst, welche nicht nur therapeutisch völlig unwirksam ist, sondern auch die Flüssigkeiten trübt und die Filtration erschwert. Während einige Pharmakologen diese Substanz zu den Pflanzenschleimen rechnen, fassen andere dieselbe mit grösserem Rechte als einen Pektinstoff auf. Zur Reindarstellung erschöpften die Verff. das Enzianpulver mit Alkohol, behandelten den Rückstand bei 100° im Autoklaven mit seinem zehnfachen Gewichte Wasser, filtrirten heiss und fällten im Filtrate das Pektin durch Alkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure. Der Niederschlag wird zuerst mit Alkohol, darauf mit Aether gewaschen und im luftverdünnten Raume getrocknet. 1 kg Enzianwurzel liefert etwa 75 g der Substanz. Dieselbe zeigt alle Eigenschaften der Pektinkörper. Eine 1 %ige Lösung wird auf Zusatz von Barytwasser, Kalkwasser, Eisenchlorid und Bleiacetat gallertartig. Ebenso gerinnt dieselbe beim Versetzen mit dem pektasehaltigen Möhrensaft. Dass Pektase thatsächlich als Ursache der Gerinnung anzusehen ist, schliessen Verff. aus dem Umstande, dass gekochter Möhrensaft diese Wirkung nicht zeigt. Die wahren Pflanzenschleime, z. B. der von Fucus oder Leinsamen, werden von den genannten Reagentien nicht zum Gerinnen gebracht. Ausserdem stellten die Verff. noch fest, dass das Enzianpektin bei der Behandlung mit Salpetersäure (1,15) Schleimsäure liefert, woraus sie auf die Anwesenheit von Galaktoseanhydrid schliessen. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erhielten sie gut krystallisirte Arabinose.

Gnetaceae.

Eine chemische Untersuchung von *Ephedra vulgaris*, einem in Russland unter dem Namen „Kraut des Kusmitsch" viel benutzten Volksheilmittel, hat Stakmann ausgeführt. Er benutzte zwei Muster. No. 1 stammte aus dem Kaukasus, bezogen von der Kaukasischen Gesellschaft für den Handel mit Apothekerwaaren, No. 2 aus dem Gouvernement Ssaratow. Ihre Zusammensetzung war:

(Tabelle siehe folgende Seite.)

No. 1 bestand ausschliesslich aus grünen Stengeln und Zweigen und ist für 50 Kop. das Pfund käuflich, No. 2 dagegen bestand

1) Journ. de Pharm. 1898, VII, 403.

	No. 1 %	No. 2 %
Feuchtigkeit	8,731	7,961
Cellulose	17,341	16,012
Stickstoff	0,812	0,622
Asche, enthaltend Na, Ka, Fe_2O_3, CaO, MgO, SiO_2, P_2O_5	5,341	4,678
Aetherisches Oel	0,561	0,112
Wachs und Fett	1,732	0,610
In Aether Lösliches	1,478	0,698
„ Alkohol „	11,345	6,999
„ Wasser „	19,531	11,071
Schleimsubstanzen	1,732	1,171
Zucker	0,452	0,123
Stärke	—	0,578
Pyrocatechin	vorhanden	vorhanden
Gerbstoff	4,821	17,830
Ephedrin	0,039	0,015

zur Hälfte aus gelben Zweigen und Wurzeln und wird mit 1,3 und 5 Rbl. das Pfund bezahlt. Nichtsdestoweniger erfreut sich No. 2, „das Kraut des Bauern Fedor Kusmitsch Mochowitsch" beim Publikum einer sehr grossen Beliebtheit [1]).

Gramineae.

Nach Olivier de Rawton [2]) finden sich im Pericarp des *Hafers* drei krystallisirende Substanzen, von denen die eine ein Körper ist, der durch Oxydation *Vanillin* liefert. Olivier sieht in diesem das stimulirende Agens des Hafers, weil der Effect bei Pferden nicht nach geschältem Hafer hervortritt und die meist geschätzten Sorten, z. B. der schwarze Hafer der Bretagne, am Meisten Vanillin geben. In der Normandie benutzen die Rosstäuscher Queckenwurzeln, um „muthige" Pferde zu erzielen. Nach Olivier ist hierbei ebenfalls das Vanillinglykosid im Spiele, doch findet sich in dem Rhizom von Triticum repens ein zweites Glykosid, das bei der Oxydation einen Aldehyd liefert, der den Geruch der Essigrose (Rosa gallica) hat.

Weizenöl aus den Keimen des Weizens, welche bei den Mahlverfahren zu etwa 1 % ausgeschieden werden, ist nach de Negri [3]) klar, gelbbraun von weizenähnlichem Geruch und erstarrt bei 15° C. Man erhält es durch Extraction mittelst Benzin. Seine Konstanten sind je nach der Herkunft der Keime sehr veränderlich.

Ueber Getreide-Ustilagineen. Man findet nach Untersuchungen von E. Janczewski [4]) auf *Hafer*: Ustilago Avenae und — Kollerie, auf *Gerste*: Ustilago Hordei und — Jenseni, auf *Roggen*: Ustilago Tritici und Tilleria Caries, und zwar sind diese Arten

1) Pharm. Ztg. 1898. 2) Compt. rend. T. 127, p. 197.
3) Chem. Ztg. 1898, No. 92.
4) Centralbl. f. Bacteriolog. 1898, 750.

immer gemeinschaftlich vorhanden, von welchen die eine Art ihre Sporen ausstreut, wenn die Aehren und Rispen sich der Scheiden entledigen, während die andere beim Getreidedrusch es thut. Diese Art ist die gefährlichste, weil deren Sporen den Getreidekörnern sich auflagern und mit diesen ausgesät werden. Das „Beizen" des Getreides erscheint daher als eine Nothwendigkeit.

Die Zusammensetzung der Hirse schwankt nach Balland[1]) zwischen 10,1—13,0 % Wasser, 8,98—15,04 % Stickstoffsubstanzen, 2,20—7,30 % Fett, 57,06—66,33 % Zucker und Stärke, 3,00 bis 10,23 % Cellulose, 1,40—6,00 % Asche und 0,055—0,098 % Säure. Untersucht wurden besonders Hirsesorten aus Afrika, Frankreich, Italien und der Türkei.

Aus der rothgefleckten Blattscheide von *Sorghum saccharatum, Sorghum vulgare* und *Zea Mays* hat N. Passerini[2]) einen von ihm *Sorghin* genannten Farbstoff erhalten, der ein Derivat des natürlichen Pigments Sorghorubin sein soll. Weitere Untersuchungen sind erwünscht.

Die Verarbeitung der Sorghum-Arten auf Stärke und Nebenproducte hat sich, wie Busse[3]) mittheilt, neuerdings C. Dobrin durch Patent schützen lassen. Die Körner werden mit einer verdünnten Lösung von Alkalisuperoxyd oder dem Gemisch eines Alkalioxydhydrats mit Wasserstoffsuperoxyd unterworfen, sodann mit Wasser gewaschen und mit Säure oder Natriumbisulfat behandelt, worauf man Stärke und Schalen in gebräuchlicher Weise von einander trennt. Setzt man die alkalische Reactionsflüssigkeit der Luft aus, so entfärbt sie sich und lässt dann nach Neutralisiren mit der sauren Lösung den extrahirten Kleber fallen, den man wäscht, trocknet, und dann zu den bekannten Zwecken (Viehfutter etc.) verwendet. Ein stickstoffhaltiges Düngemittel erhält Dobrin durch unmittelbares Mischen der Farblösung mit der sauren Flüssigkeit in Gestalt eines braunen Niederschlages. „Unter der Voraussetzung, dass die nach dem Dobrinschen Verfahren gewonnene Hirsestärke mit den aus anderen Rohproducten erzielten Stärkesorten des europäischen Handels hinsichtlich des Preises die Concurrenz aufnehmen kann, dürfte damit eine neue Einnahmequelle für die afrikanischen Schutzgebiete erschlossen sein."

Ueber eine wenig bekannte Getreideart des Sudans, *Digitaria longiflora* Pers. (*Paspalum longiflorum* Retz.), hat Dybowski[4]) Mittheilungen gemacht. Die genannte Graminee kommt zwar in tropischen und subtropischen Ländern der alten Welt massenhaft wild vor, scheint aber als Nahrungspflanze nur im Sudan benutzt zu werden. Die cultivirte Pflanze zeigt verschiedene Abweichung von der wilden; die Behaarung verschwindet durch die Cultur und die Karyopse wird grösser und mehr eiförmig, die Glumae sind weniger adhärent und das Korn ist leichter zu mahlen. In Franzö-

1) Compt. rend. 1898, 239.
2) Bull. Soc. Bot. Ital. 1897, 195; Pharm. Journ. 1898, 366.
3) Tropenpflanzer 1898, No. 2. 4) Compt. rend. CXXVI, No. 10, 771.

sisch-Guinea ist sie unter dem einheimischen Namen Fundunié bekannt. Man säet sie dort in den durch Abbrennen von dem Gestrüpp befreiten Boden, worauf sie in drei Monaten Früchte trägt. Man gewinnt das Korn durch Ausdreschen und mahlt es durch Zerstampfen in einem hölzernen Mörser. Die chemische Analyse ergiebt eine grosse Aehnlichkeit mit dem Reis, doch entspricht der Fettgehalt mehr dem der Hirse, wie die folgende Tabelle lehrt:

	Paspalum	Weizen	Roggen	Gerste	Mais	Reis	Hirse	Buchweizen
Wasser	9,20	13,65	15,06	13,77	13,12	13,11	11,66	11,93
Proteïnstoffe . .	7,67	12,35	11,52	11,14	9,85	7,85	9,25	10,30
Fette	5,34	1,75	1,79	2,16	4,62	0,88	3,50	2,81
Stärkemehl und Dextrin . .	73,33	67,91	67,81	66,93	68,41	76,52	65,95	55,81
Holzfaser . . .	2,56	2,53	2,01	3,31	2,49	0,63	7,29	16,43
Asche	3,90	1,81	1,81	2,69	1,51	1,01	2,32	2,72

Die Kleie ist sehr gering und beträgt nur 9,75 % des Samenkorns. Mikroskopisch zeigen die Amylumkörnchen grosse Aehnlichkeit mit denen des Mais, unterscheiden sich aber durch ihre weit kleineren Dimensionen; auch ist das Hilum gross und von sehr unregelmässiger Form.

Neue Bestandtheile des Zuckerrohres. In dem Parenchym junger Stengelspitzen und Blätter des Zuckerrohres entdeckte Raciborski [1]) eine Guajaktinctur blaufärbende *Oxydase,* welche beim Pressen in den Saft übergeht. Dieselbe wird durch Alkohol gefällt, lässt sich aber nicht in beständiger Form gewinnen, da sie sich schon beim Trocknen zersetzt und bei 60° C. völlig zerstört wird. Neben dieser Oxydase findet sich in den ober- und unterirdischen Rohrtheilen, und zwar sowohl in belichteten wie im Dunklen gebildeten, eine andere, *Leptomin* genannte Substanz, welche bei 60° im Safte verbleibt und Wasserstoffperoxyd-haltige Guajaktinctur sehr intensiv bläut. Durch schwach alkalische Reaction (Kalk, Ammoniak) wird sie nicht verändert, während Alkohol einen in Wasser und Glycerin löslichen Niederschlag erzeugt und aus dieser Lösung ein amorphes, grauweisses Pulver fällt, welches die Farbenreaction sehr deutlich giebt. Beim Absterben des Rohres verschwindet das Leptomin. Aus der grossen Verbreitung der Verbindung auch in anderen javanischen Pflanzen schliesst Verf., dass dasselbe eine wichtige physiologische Rolle

1) Chem.-Ztg. 1898, Rep. 160.

spielt, nämlich die eines Sauerstoffüberträgers im Innern der nicht direct mit der Luft in Berührung kommenden Zellen, ähnlich wie das Hämoglobin im thierischen Organismus. Die Blaufärbung, welche Diastase mit Guajaktinctur giebt, schreibt Verf. ebenfalls einem geringen, constanten Gehalte derselben an Leptomin zu.

Die Cultur des Citronellgrases auf Ceylon wird nach einem Bericht von K. Fritzsche [1]) ausschliesslich in der Southern Province von Ceylon betrieben und erstreckt sich hier der Hauptsache nach auf die Gebiete zwischen dem Ginganga nordwestlich und dem Wallaweganga östlich. Das Gras findet man ausschliesslich auf den Hügelabhängen angepflanzt, insofern dieselben nicht durch Theeculturen, die in den letzten Jahren hier einen bedeutenden Aufschwung erfahren haben, oder wildes Gestrüpp in Anspruch genommen sind. Die einzelnen Grasbüschel wachsen etwa 1 m hoch in geringen unregelmässigen Zwischenräumen von einander. Nach Ferguson (Handbook of Ceylon 1896/97) befinden sich 30000—35000 acres unter Cultur. Nach Aussage kompetenter Händler dürfte diese Zahl eine ungefähre Schätzung pro 1895 sein, man wird aber nicht weit fehlgehen, wenn man behauptet, dass heute zwischen 40000 und 50000 acres bepflanzt sind. Die Pflanzen scheinen wenig oder gar keiner Pflege zu bedürfen, vorausgesetzt, dass durch regelmässiges Ernten das Samentreiben verhindert wird, da sonst die Büschel zu dicht wachsen und im Innern gelb werden bezw. verderben. Geerntet wird jährlich zwei bis vier Mal.

Guttiferae.

Verfälschtes Gummi-Gutti wurde von Woolsey [2]) im Handel angetroffen. Das fragliche Muster bestand aus einem dunkelockerfarbigen Pulver, von dem sich beim Behandeln mit 95 %ig. Alkohol weniger als 40 % lösten. Das auf dem Filter Zurückbleibende bestand zum grössten Theile aus Stärke. Gutes Gummi-Gutti ist orangegelb, enthält 70—80 % Harz, 3—4 % Asche, 4—6 % Feuchtigkeit und im übrigen Gummi.

Haloragaceae.

Eine Erklärung des hohen Eisengehaltes in der Asche von Trapa natans gab G. Thoms [3]). Die im August gesammelten, frisch gereiften, noch den Kern enthaltenden Nüsse zeigten in ihrer Asche nur etwas über 1 % Eisenoxyd, dagegen enthielt die Asche alter, bereits ein Jahr im Schlamm eines Sees gelegener Nüsse 68 %. Diese auffallende Thatsache ist lediglich auf eine Ablagerung von gerbsaurem Eisen in dem Gewebe der abgestorbenen Nüsse zurückzuführen. Eine ähnliche Erscheinung haben wir in altem, unter Wasser gelagerten Eichenholz. — Die Asche frischen Eichenholzes

1) Schimmel u. Co., Herbstbericht 1898. 2) Amer. Journ. of Pharm. 1898, No. 9. 3) Landw. Versuchsstation 49, 165—171.

enthält 0,5 % Fe_2O_3, die Asche alten, unter Wasser geschwärzten Eichenholzes 50—60 %.

Hamamelidaceae.

Das Fett, der Gerbstoff und Zucker der *Rinde von Hamamelis virginica* sind von Fritz Grüttner [1]) eingehend untersucht worden, und fasst derselbe die Ergebnisse in Folgendem zusammen: 1. Das Fett der Hamamelisrinde besteht, seiner Hauptmenge nach, aus dem Ester eines einwerthigen Alkohols der Formel: $C_{26}H_{44}O + H_2O$: Phytosterin, Schm.-P. 137° C., sowie aus geringen Mengen von Triglyceriden. Es enthält ferner Oelsäure, Palmitinsäure, sowie wahrscheinlich geringe Mengen einer kohlenstoffreicheren Fettsäure. 2. Die Rinde enthält präformirte Gallussäure. 3. Der Gerbstoff besteht aus einer krystallisirten Gerbsäure der Formel: $C_{14}H_{14}O_9 + 5H_2O$ bezw. $2^1/_2 H_2O$, dem Hamamelitannin, das unter gewissen Versuchsbedingungen nur amorph aus der Rinde zu erhalten ist (amorphes Hamamelitannin); ferner aus einem Glykosidgerbstoff. Hamamelitannin sowie die Glykosidgerbsäure sind Gallussäurederivate. Das Hamamelitanninmolekül besitzt fünf Hydroxylgruppen, sowie eine Carboxylgruppe. Dasselbe ist optisch activ, spec. Drehung + 35,43°. Nach der Baumann'schen Benzoylirungsmethode werden alle Wasserstoffatome der Hydroxylgruppen des Tannins sowie auch des Hamamelitannins durch Benzoylgruppen substituirt. Die Gesammtconstitution des Gerbsäuremoleküls bleibt im Benzoylproduct gewahrt. 4. Der Zucker der Hamamelisrinde ist Glykose.

Ueber Hamamelin berichtete Ough [2]). Die Wiederaufnahme des Resinoids aus Hamamelis virginica, besonders zur Darstellung von Suppositorien, gab ihm Veranlassung, in der Litteratur über Hamamelin nachzublättern, wobei er fand, dass diesen Angaben zufolge sowohl die Blätter als auch die Rinde zur Darstellung des Präparats empfohlen werden. Um eine zweckmässige Darstellungsmethode zu ermitteln, macerirte Verfasser das grobe Pulver der Blätter 24 Stunden in rectificirtem Alkohol (Ph. Brit.), packte sie in einen Perkolator und perkolirt mit Spiritus. Der Spiritus des Perkolats wurde abdestillirt, der Rückstand bei niedriger Temperatur getrocknet. Es wurden ca. 7 % dunkelbraunes, etwas hygroskopisches Extract von harzigem Geruch erhalten. Auf gleiche Weise behandelt gab die Rinde 16 % eines hellbraunen Resinoids, welches sich leichter pulverisiren liess, als das vorige. Ein drittes Extract wurde aus den Blättern mit Alkohol vom spec. Gew. 0,920 dargestellt. Hierbei wurden ca. 12 % Harz gewonnen, welches dem aus der Rinde gewonnenen sehr ähnlich war. Klinische Versuche mit Suppositorien aus den drei Extracten ergaben, dass das erste der Extracte das wirksamste war.

---

1) Archiv d. Pharmacie 1898, 278—820.
2) Chem. and Drugg. 1898, 926.

Labiatae.

Die englische Lavendel- und Pfefferminz-Industrie wird in einem von Illustrationen begleiteten Aufsatze in British and Colon. Druggist[1]) sehr anschaulich geschildert. In den in Frage kommenden Districten, unter denen Mitcham an erster Stelle steht, vererbt sich die Cultur meist vom Vater auf den Sohn und das Product der seit Jahrhunderten im Gebrauch befindlichen Apparate ist, wie sich die genannte Zeitschrift ausdrückt, noch immer ein besseres, als das auf dem Kontinent bereitete. Der Mitcham-District umfasst, soweit er die Lavendelcultur betrifft, ein weites Areal, welches Orte wie Beddington, Carshalton, Wellington und sogar Ewell einschliesst. Manche Pflanzer gehen noch weiter ins Land hinein bis Warlingham. In jedem dieser Orte wohnen mehrere Destillateure, die das Rohmaterial verarbeiten; die meisten sind zugleich Cultivateure. Die Destillation geht in ungeheuren kupfernen Blasen vor sich, die im Erdgeschoss geheizt werden, bis wohin mitunter auch die riesigen Kühler reichen. Die oberste Stelle der Blasen befindet sich meist an der Decke der zweiten Etage. Die ebenfalls im Erdgeschoss befindlichen Aufnahmegefässe des Oels besitzen oben ein Sieb, durch das das Oel aus dem Ende der Schlange träufelt. Vom Boden der Gefässe steigt ein gebogenes Rohr aufwärts nach aussen, durch das das mit überdestillirende Wasser abfliesst. In der ersten Etage ragt der obere Theil der Blase und des Kühlers aus dem Fussboden hervor, der im übrigen mit Matten voll Lavendelblüthen oder Pfefferminze bedeckt ist. Das Entleeren und Beschicken der Blasen, das Destilliren, welches in der Regel sechs Stunden dauert, sowie das Sammeln des Oels werden ausführlich mitgetheilt. Bemerkenswerth ist, dass im Mitchamdistrict die Blasen direct mit Wasser beschickt werden. Manche Destillateure bereiten zwei Sorten Oel, indem die zweite Sorte die während der letzten drei Stunden gewonnene Fraktion darstellt. Die Ausbeute variirt je nach der Güte des angewendeten Materials beträchtlich. Je eine Blase wird gewöhnlich mit ca. 1300—1400 engl. Pfd. Material beschickt und giebt 11—12 Pfd. Lavendelöl oder 9—10 Pfd. Pfefferminzöl. Im Hitchin-District destilliren manche Fabriken das Material mit Dampf. Die Lavendelblüthen müssen sogleich nach der Ernte zur Destillation gelangen, während die Pfefferminze mehrere Tage geschnitten auf dem Felde liegen kann, ohne dass die Ausbeute darunter leidet. Man baut fast einzig die sogenannte „schwarze" Varietät der Pfefferminze, welche sich durch ihre zerstreuten, unscheinbaren Blüthen von der sogenannten „weissen" Varietät unterscheidet. Bei dieser sind die Blüthen grösser, auch ist das Kraut heller gefärbt, so dass man schon von Weitem sieht, ob man ein Feld der schwarzen oder der weissen Pfefferminze vor sich hat. Die letztere giebt nur ca. halb so viel Oel, wie die schwarze Sorte,

---

1) Vol. XXXIV, 1898, No. 12.

sodass die Producenten den doppelten Preis dafür nehmen müssen. Aus diesem Grunde ist die Nachfrage nur gering. Zur Besichtigung der Pfefferminzfelder eignet sich am besten das Ende des Juli. Um diese Zeit sind auch die übrigen Medicinalkräuter, die zugleich mit der Pfefferminze angebaut werden, meist in Blüthe, so Belladonna, Hyoscyamus, Taraxacum, Lactuca virosa, Elaterium und Aconitum.

Lauraceae.

Eine vergleichende Anatomie der Zimmtrinden brachte Sayre[1] unter Begleitung mehrerer Abbildungen zur Darstellung. Der Ceylon-Zimmt besteht aus gerollten, acht- bis mehrschichtigen sogen. „zusammengesetzten" Röhren, welche die typische Zimmtfarbe innen wie aussen besitzen. Kork fehlt. Der chinesische Zimmt, die Cassia, kommt dagegen in einfachen, selten doppelten Röhren in den Handel, welche gelegentlich Kork zeigen. Die Saigon-Varietät findet sich meist in naturellen, nicht abgeschabten Röhren, die aussen weisslich oder blass röthlich sind und weisse Narben zeigen; Kork ist hier vorhanden. Die Farbe ist bei Ceylon-Zimmt am hellsten, bei Saigon am dunkelsten. Ceylon ist die dünnste, Saigon die dickste der drei Sorten, fast so dick wie Cassia. Den stärksten Geruch besitzt Saigon, den besten Ceylon, Cassia den schwächsten. Im mikroskopischen Bau sind die mehr oder minder regelmässig alternirenden Bast- und Markstrahlen characteristisch. Die Markstrahlen enthalten Stärke, die Baststrahlen Oelzellen. Alle drei Sorten enthalten reichlich Steinzellen. Bezüglich der Lage dieser Elemente wird auf die drei Abbildungen verwiesen. Bei der Identificirung der Pulver leistet die Gestalt der Oelzellen, wie die Grösse und Zahl der Steinzellen gute Dienste, indessen kann man auch mit Hilfe dieser Kennzeichen die drei Sorten im gepulverten Zustande nicht mit Sicherheit unterscheiden.

Die Zimmtpflanze im botanischen Garten zu Victoria (Kamerun) gedeiht, wie Preuss[2], der Leiter dieses Gartens, mittheilt, sehr gut. Ausser einem, ca. 20 Jahre alten Baume, befinden sich im botanischen Garten junge Pflanzen, die 1894 aus Berlin gebracht worden waren und bereits 1896 abgeschnitten und geschält werden konnten. Die neuen Wurzelschösslinge waren 1897 bereits 2 m hoch und konnten geschält werden. Die Firma Brückner, Lampe & Co. (Berlin) begutachtete die Waare als sehr gut und empfiehlt den weiteren Anbau dringend. Die Zimmtpflanze *(Cinnamomum ceylanicum)* hat bis jetzt in Kamerun keinerlei Krankheiten gezeigt und wächst dabei ausserordentlich rasch. Ausser in Ceylon, welches gewissermassen ein Weltmonopol für Zimmt besitzt, wird derselbe in anderen Tropenländern nur in ganz verschwindendem Maasse cultivirt. Bei der Ausdehnung der in Kamerun für den Zimmtbau sich eignenden Ländereien ist es

1) Drugg. Circ. and chem. Gaz. Vol. XLII, 1898, No. 9.
2) Ztschr. trop. Landw. 1897, No. 12.

sehr leicht möglich, dass diese Culturpflanze für das Schutzgebiet einst grosse Bedeutung erlangen wird. Ihrer Fortpflanzung und Vermehrung durch Absenker und Samen wird im botanischen Garten die grösste Aufmerksamkeit geschenkt.

Das Vorkommen von Cinnamomum-Arten in New South Wales wurde von Baker [1]) beschrieben. Es handelt sich um zwei Cinnamomum-Arten. Die eine ist *C. Oliveri,* ein 120 Fuss hoher Baum mit $2^1/_2$ Fuss Stammdurchmesser. Die Pflanze wird „schwarzer", „weisser" oder „brauner Sassafras" genannt. Von Staiger wurde aus der Rinde ein Oel abdestillirt, welches fast das gleiche spec. Gewicht wie Wasser hatte. Filtrirt ist das Oel hell, goldgelb mit einem grünlichen Schein, von angenehmem Geruch. Chemisch steht es weder dem Zimmtöl des Handels noch dem Cassiaöl nahe, da es keinen Zimmtaldehyd enthält. Da das Oel nicht schwierig darzustellen ist, räth Verf. zur Bereitung desselben und schlägt für das Oel den Namen „Oliveröl" vor. Die zweite (bis jetzt noch unbeschriebene) Species ist ein 90 Fuss hoher Baum mit 2 Fuss Stammdurchmesser, von den Eingeborenen „wilder Kampher-Lorbeer" oder wegen des Glanzes der Blätter und der Frucht „Kopalbaum" genannt. Er besitzt dünne, nicht aromatische Rinde, welche nur wenig Oel giebt. Verf. nennt die Art *C. virens.*

Die Feststellung der in China benutzten *Cinnamomum-* oder *Cassiaarten* ist nach Henry sehr wünschenswerth. Festgestellt ist bis jetzt nur zur Evidenz die Abstammung der chinesischen Cassiarinden; der in den Provinzen Kuangsi und Kuangtung cultivirte Baum ist Cinnamomum Cassia Blume. Dickere Rinden werden in China als Cinnamom bezeichnet. Diese stammen zum Theil aus denselben Gegenden wie die gewöhnliche Zimmtcassia und sind möglicherweise die dicken Rinden sehr alter Stämme der nämlichen Species. Der grösste Theil dieser dicken Stücke stammt aber nicht aus China, sondern aus den Laosstaaten, die unter französischer Oberhoheit stehen. Die Chinesen zahlen für den Laoszimmt ganz enorme Preise, weil sie in ihm eine Panacee sehen, und geben selbst 50 Dollars für ein paar Rinden, von denen jedes Stück etwa 15 Zoll lang und 4 Zoll breit ist. Dieser Zimmt wird durch Hausirer und Krämer in kleinen Quantitäten von den Laosstaaten auf dem Landwege über Yunnan und dann den Sikiang hinab nach Kanton gebracht. Die Angabe von Garnier, dass Cinnamomum Cassia in den Laosstaaten wild wachse, beruht nicht auf solider Basis und es wäre wünschenswerth, wenn botanisches Material durch die jetzt in den Laosstaaten wohnenden französischen Beamten nach Europa gesendet würde. Es giebt noch eine dritte Sorte, die Annam Cassia, welche nicht nach Europa zu kommen scheint, aber von Hongkong aus viel nach Amerika geht und dort unter dem Namen Saigon Cassia oder Saigonzimmt bekannt ist. Dieser Name ist unrichtig, da das Product von Annam, nicht aus Cochinchina, wovon Saigon die

---

1) Chem. and Drugg. 1898, No. 5.

Hauptstadt ist, stammt. Ueber den Baum, der in den wildesten Partien von Annam wächst, fehlt jede Kenntniss [1]).

Ceylon-Kampher ist, wie in „Tropical Agriculturist" [2]) mitgetheilt wird, jetzt versuchsweise gewonnen worden. Der Artikel beschäftigt sich vorzugsweise mit der Frage, ob der Anbau des Kampherbaumes auf Ceylon wohl ebenso günstige Resultate liefern könne, wie der der Cinchona-Bäume in Indien, Java und Ceylon. Die bisher gewonnenen Erfahrungen scheinen zu weiteren Versuchen zu ermuntern.

Laurotetanin, das Alkaloïd der Rinde von Tetranthera citrata Nees isolirte J. D. Filippo [3]) als fast farblose, nur wenig gelbliche, zu Rosetten gruppirte Nadeln, die bei 134° schmelzen und in Wasser fast unlöslich sind. Das Alkaloïd löst sich leicht in Alkohol, Chloroform, Aceton und Essigäther. Es hat wahrscheinlich die Formel $C_{19}H_{23}NO_5$ und wirkt als krampferregendes Gift.

Lichenes.

Weitere Beiträge zur Kenntniss der characteristischen *Bestandtheile der Flechten* lieferte O. Hesse [4]). Aus *Parmelia perlata*, einer häufig vorkommenden Flechte, erhielt er von einem von javanischen Chinarinden gesammelten Vorkommen neben Atranorin und Lecanorsäure einen neuen Körper, das *Perlatin* $C_{21}H_{20}O_7$. Dieses bildet blassgelbe, lange, sehr spröde Prismen. Das Perlatin enthält zwei Methoxylgruppen, ist in Aether, heissem Alkohol und Eisessig leicht, wenig in Chloroform löslich. *Parmelia physodes*, von Birken gesammelt, lieferte neben Atranorin *Caprarsäure*, *Physodsäure* und *Physol*. Physol $C_{20}H_{24}O_5$ ist ein alkoholartiger Körper und wurde nur amorph als gelbliches Pulver erhalten. Die Physodsäure $C_{20}H_{22}O_6$ bildet kleine, weisse Nadeln, die in Aether, Alkohol und Chloroform leicht löslich sind. Nach den Untersuchungen des Verfassers scheint die Physodsäure nur eine Carboxylgruppe, aber dabei noch mindestens zwei Hydroxylgruppen zu enthalten. Die Caprarsäure $C_{24}H_{20}O_{14}$, die auch in Parm. caperata gefunden wurde, stellt kleine, weisse Nadeln dar, die in Aether, Alkohol, Chloroform schwer löslich sind. Das als schwach gelblicher Niederschlag erhaltene Baryumsalz entspricht der Formel $C_{24}H_{18}O_{12}Ba$. Aus der eben erwähnten Flechte P. caperata, theils von Eichen, theils von Aepfelbäumen gesammelt, wurden ausserdem noch Caperatsäure, Caperin und Caperidin isolirt. Die *Caperatsäure* $C_{22}H_{38}O_8$ bezw. $C_{22}H_{35}O_7.(CH_3O)$ bildet aus Eisessig krystallisirt atlasglänzende, bei 132° schmelzende Blättchen. Sie ist in Aether, Alkohol, Chloroform und Benzol leicht löslich. *Caperin* $C_{36}H_{60}O_3$ und *Caperidin* $C_{24}H_{40}O_2$ wurden nur aus der auf Eichen gewachsenen P. caperata erhalten. Ersteres bildet kleine weisse Prismen, deren alkoholische Lösung

---

1) Pharm. Ztg. 1898, No. 17. 2) d. Brit. and Colon. Drugg. 1898, No. 22. 3) Archiv d. Pharm. 1898, 601. 4) Journ. f. prakt. Chem. 1898, 57, 409.

neutral reagirt und weder mit Eisenchlorid noch mit Chlorkalklösung irgend welche Färbungen zeigt. Das Caperidin unterscheidet sich vom vorhergehenden durch seine geringe Löslichkeit in Aether und Alkohol. Es krystallisirt aus kochendem Eisessig in glänzenden Blättchen und kurzen Prismen, die bei 262° schmelzen und höher erhitzt unzersetzt sublimiren. *Sticta Pulmonaria,* früher officielle Flechte, wurde bereits von Schnedermann und Knop untersucht, die daraus eine von ihnen als *Stictinsäure* bezeichnete Säure isolirten. Dieselbe ist jedoch identisch mit der *Protocetrarsäure* aus dem „isländischen Moos" und spaltet sich wie diese beim Kochen mit alkohol. Kalilauge in Cetrarsäure und Fumarsäure. *Nephromium arcticum* oder *Nephroma polare* von Finnmark gab als neue Substanz das *Nephrin* $C_{20}H_{32}+H_2O$, zarte weisse Nadeln. Das Nephrin ist ein *Diterpenhydrat,* es verliert bei 120° sein Wasser und hinterbleibt als $C_{20}H_{32}$. — *Physcion* $C_{16}H_{12}O_5$ wurde aus verschiedenen Gasparrinia-Arten isolirt.

In der Fortsetzung seiner Untersuchungen erhielt Hesse [1]) folgende Resultate: (Die Extraction der Flechten geschah mit Aether, und wurden dieselben solange am Rückflusskühler mit Aether behandelt, bis dieser beim Verdunsten keinen lohnenden Rückstand mehr hinterliess).

Usnea longissima enthielt *Usninsäure* $C_{18}H_{16}O_7$ und *Barbatinsäure* $C_{22}H_{24}O_8$. Letztere bildet hübsche farblose Nadeln, die bei 186° schmelzen. Dieselben Säuren enthielt *Usnea barbata;* auf Nadelhölzern in der Nähe von Traunstein in Bayern gesammelt. *Ramalina pollinaria,* auf Eichen in der Nähe von Stuttgart gesammelt, enthielt *Evernsäure, Ramalsäure, Usninsäure* und *Atranorin.* Die Evernsäure $C_{17}H_{16}O_7$ bildet kleine weisse, bei 168—169° schmelzende Nadeln. *Roccella tinctoria* vom Cap Verde lieferte *Lecanorsäure, Oxyroccellsäure, Roccellsäure* und *Parellsäure.* Mehrere dieser Stoffe sind auch in anderen Roccella-Arten enthalten. Die Lecanorsäure $C_{16}H_{14}O_7$ löst sich sehr leicht in heissem Eisessig, verwandelt sich aber dabei zum Theil in Orsellinsäure. Wird die Lösung nur kurze Zeit gekocht, so ist die Zersetzung eine vollständige: $C_{16}H_{14}O_7 + H_2O = 2C_8H_8O_4$. Die Orsellinsäure $C_8H_8O_4$ krystallisirt je nachdem mit 1 oder 2 Mol. H_2O. *Cetraria islandica,* die schon mehrfach untersucht wurde, soll nach Hilger und Buchner Lichesterinsäure $C_{43}H_{76}O_{12}$ und Cetrarsäure $C_{30}H_{30}O_{12}$ enthalten. Hesse erhielt daraus eine besondere Flechtensäure, die er *Protocetrarsäure* nennt, neben Lichesterinsäure, aber keine Cetrarsäure; jedoch wird letztere leicht aus Protocetrarsäure gebildet. Die Protocetrarsäure $C_{30}H_{22}O_{15}+H_2O$ bildet mikroskopisch kleine weisse Nadeln; sie zerfällt bei der Behandlung mit Alkalien, Alkalicarbonat und Ammoniak in der Wärme in Fumarsäure und Cetrarsäure:

$$\underset{\text{Protocetrarsäure}}{C_{30}H_{22}O_{15}} + H_2O = \underset{\text{Cetrarsäure}}{C_{26}H_{20}O_{12}} + \underset{\text{Fumarsäure.}}{C_4H_4O_4}$$

1) Journ. prakt. Chem. 1898, 57, 233.

Die Cetrarsäure bildet kleine und weisse Nadeln und hat die, früher von Schnedermann und Knop bereits angegebenen Eigenschaften. — Für die Lichesterinsäure giebt Verf. die Formel $C_{17}H_{28}O_4$. Sie bildet grosse, atlasglänzende Blätter, die sich fettig anfühlen und in Alkohol gelöst mit Eisenchlorid keine Färbung geben. *Cetraria juniperina* und *C. pinastri* enthielten die vom Verf. schon früher beschriebene *Chrysocetrarsäure*, daneben aber noch *Vulpinsäure*.

Zur Kenntniss der Flechtenstoffe berichtete auch W. Zopf[1]). *Cladina rangiferina* lieferte *Atranorsäure* und *Cetrarin*. Letzteres war bisher nur aus *Cetraria islandica* dargestellt worden. Auch aus *Cladina silvatica* wurde es erhalten. — Aus *Sphaerophorus fragilis* aus dem Harz wurde ein neuer Flechtenstoff, das *Sphaerophorin*, isolirt. Aus heissem Benzol umkrystallisirt bildet es schneeweisse, seidenartig glänzende Nadeln, die bei 138—139° schmelzen. Ferner enthält die Flechte noch eine eigenthümliche Flechtensäure, die *Sphaerophorsäure* und in ganz geringer Menge eine in zu Drusen vereinigten rothgelben Nädelchen krystallisirende Verbindung, die Zopf als *Fragilin* bezeichnet, anscheinend ein Anthracenderivat. — Aus *Parmelia acetabulum*, einer im Harz gesammelten schön olivengrünen Laubflechte, wurden Atranorsäure und Salazinsäure erhalten, aus *Parma pertusa* und *physodes* neben Atranorsäure, *Physodalsäure* und *Physodalin*, so dass diese beiden letzten Flechten wie in morphologischer, so auch in chemischer Beziehung nahe verwandt sind.

Die Lichesterinsäure. Die aus *Cetraria Islandica* isolirte Säure hat von mehreren Autoren verschiedene Formeln erhalten. Um die vorhandenen Widersprüche zu erklären, unternahm H. Sinnhold[2]) eine neue Untersuchung der Säure, die er aus dem isländischen Moos in einer Menge von 0,2 % gewann. Die Säure schmilzt bei 124,5—125° und wird bei 120—122° wieder krystallinisch. In Wasser ist sie unlöslich, leicht löslich in Alkohol, Eisessig, heissem Benzol, Schwefelkohlenstoff und Chloroform, wenig löslich in Petroläther, Aceton und heissem verdünnten Alkohol, aus dem sie in perlmutterglänzenden Platten krystallisirt. Sie verbrennt ohne zu verkohlen. Sie reducirt in alkoholischer Lösung Permanganat nicht. Die alkalischen Lösungen schäumen stark. Die Formel der Säure ist $C_{19}H_{32}O_4$; sie ist einbasisch. Von Salzen der Säure wurden dargestellt das lichesterinsaure Kalium, Ammonium, Silber, Kupfer, Calcium und Baryum. Ausserdem wurde der Methylester und der Aethylester dargestellt. Beim Spalten der Säure mit Kalilauge giebt sie Kohlensäure ab und es entsteht Lichesterylsäure, in Wasser unlösliche, in Aether und Alkohol leicht lösliche Krystalle vom Schmp. 83,5—84° C. bildend. Die Lichesterylsäure ist eine einbasische Säure der Zusammensetzung $C_{18}H_{34}O_3$; der Verf. stellte verschiedene Salze der Säure dar, um einen Einblick in ihre Konstitution zu gewinnen.

1) Liebigs Ann. Chem. 1898, 300—322.
2) Archiv d. Pharm. 1898, 504.

Ueber das Vorkommen des Emulsins in den Flechten. Nachdem die ursprüngliche Annahme von Liebig und Wöhler, dass ein Glykoside-spaltendes Ferment, das Emulsin, nur in den bitteren Mandeln enthalten sei, bereits von verschiedenen Seiten widerlegt worden war, indem Emulsin nicht nur in zahlreichen Rosaceen, sondern von Bourquelot und Gérard auch in einer ganzen Reihe von auf Bäumen und Holz schmarotzenden Pilzen nachgewiesen wurde, hat H. Hérissey[1]) dieses Ferment neuerdings auch in mehreren Flechten, nämlich Cladonia pyxidata Ach., Evernia furfuracea Ach., Parmelia caperata D. C., Peltigera canina Ach., Pertusaria amara Nyl., Physcia ciliaris D. C., Ramalina fastigiata Pers., Ramalina fraxinea L., Usnea barbata L., aufgefunden. Er bediente sich zu diesem Nachweise eines neuen Verfahrens, da die gewöhnlich angewandte Methode: Maceriren der Substanz in Wasser und Prüfung des Fermentativvermögens der erhaltenen Lösung im vorliegenden Falle im Stiche liess. In der Vermuthung, dass das in Rede stehende Ferment in den Flechten zu stark fixirt sei, um in den wässerigen Auszug überzugehen, brachte er die zerkleinerten Flechten direkt mit der Lösung des Glykosides in Berührung. 0,2 g Amygdalin wurde in 20 cc mit Thymol gesättigten Wassers gelöst und je nach der Art der zu untersuchenden Flechte mit 0,4 bis 1,2 g derselben versetzt. Am nächsten und den folgenden Tagen wurde dann die Prüfung auf Cyanwasserstoffsäure vorgenommen, indem man einen Theil der Flüssigkeit abdestillirte und die Berlinerblau-Reaction anstellte. Hand in Hand damit gingen Bestimmungen der gebildeten Glykose mit Fehling'scher Lösung. Nach diesem Verfahren schienen Ramalina fraxinea und R. fastigiata die schwächste Wirksamkeit zu besitzen. Dass der Körper zur Klasse der löslichen Fermente gehört, folgt aus dem Absterben bei Siedehitze. Mit dem Emulsin theilt er überdies die Eigenschaft, seine Einwirkung nicht auf das Amygdalin zu beschränken. Vielmehr vermag die aus Evernia furfuracea erhaltene Substanz auch Salicin und Coniferin zu zerlegen.

Die Orseillegährung. Um festzustellen, ob die Bildung des Orseillefarbstoffes, des Orceïn, bei dem üblichen Darstellungsverfahren auf einer Mitwirkung gewisser Mikroorganismen beruhe, unternahm F. Czapek[2]) dahin zielende Versuche, zu welchem ihm *Roccella fuciformis* Ach. als Flechtenmaterial diente. Er versetzte das Flechtendekokt mit faulendem Harne und überliess dasselbe bei 20 bis 25° C. der Gährung. Halbstündiges Erhitzen der gährenden Flüssigkeit bei 100° vernichtete die Farbstoffbildung, Chloroformzusatz hemmte sie. Wirksame Culturen wurden nur erhalten, wenn ein Nährboden aus Zuckerpeptonagar und 1 % Ammoniumcarbonat mit obiger Gährungsprobe geimpft wurde. Eine mikroskopische Untersuchung liess bald erkennen, dass kurze, nicht kettenbildende Stäbchen vom Ansehen des Heu-

1) Journ. de Pharm. et de Chem. 1898, VII, 577.
2) Centralbl. f. Bacteriologie 1898, 49.

bacillus in der Cultur die Oberhand gewonnen hatten, welche auf schwach ammoniakalischen Nährböden rein gezüchtet werden konnten und daselbst rundliche, weisse Colonien bildeten. In sterile Gährungsproben übertragen, verursachten die Reinculturen bei 25° innerhalb 3 bis 4 Wochen neue ausgesprochene Orceïnbildung, womit die Einwirkung des fraglichen Bacillus auf die Flechtensäure unter Abspaltung des Chromogens, des Orcin, bewiesen war; die Ueberführung des letzteren in das Orceïn setzt die Gegenwart von Ammoniak voraus. Zu den Harnstoff vergährenden Arten scheint der obligat aërobe Bacillus der Orseillegährung nicht zu gehören, da er sich gegen Ammoniumcarbonat als sehr widerstandsfähig zeigt. Ferner ist bemerkenswerth, dass, wenn die Bacillen bei der Orcinbildung das Erythrin der Flechte verarbeiten, sie sowohl den Erythrit wie auch die Orcinmonocarbonsäure als Kohlenstoffquelle verwenden und demnach das Orcin mehr als ein Nebenprodukt des Stoffwechsels anzusehen ist; es laufen also während der Gährung neben dem Oxydationsprocesse auch Reductionsprocesse einher. Die Giftwirkung des Orcin (als Phenol) wird durch dessen Uebergang in das Orceïn aufgehoben, weil dieses bekanntlich auf Gährungsorganismen keinen schädigenden Einfluss ausübt.

Die Manna der Juden. In der Zeitschrift „La Nature" machte Henry Castrey[1]) Mittheilungen über die Zusammensetzung und die Natur der „Manna in der Wüste", welche eine so grosse Rolle in der Geschichte der Juden gespielt hat. Noch heute gebrauchen die Araber, welche die Sandwüsten Arabiens durchqueren, dieses wenig gekannte Nahrungsmittel zur eigenen Ernährung, sowie als Futter für die Kameele. Diese „Manna" ist nichts Anderes als eine Thallophyte, *Canona esculenta* oder *Lichen esculentus* (*Sphaerothallia esculenta* N. ab Es.). Dieser Pilz ist sehr häufig und findet sich nach jedem Regen auf dem Sande oft in grossen Haufen beisammen, er ist von grauer Farbe, von der Grösse einer Erbse, auf dem Bruche mehlig. Der Geschmack ist ziemlich angenehm, schwach süss; der Genuss wirkt abführend. Die Analyse ergab: Wasser 16, Stickstoffkörper 14, stickstofffreie Stoffe 29, Kohlenhydrate 32, Fett 4, Mineralstoffe 5 %. Die Manna der Juden ist also ein an gewissen Nahrungsstoffen reiches Produkt; es ist — obwohl es kein vollständiges Nahrungsmittel ist — im Stande, eine Zeit lang die Nahrung zu ersetzen.

Liliaceae.

Zur Fälschung des Safrans brachte Wauters[2]) neue Beiträge. Er untersuchte eine Anzahl von Handelsmustern und Fälschungen und fand, dass ein in Deutschland hergestellter Theerfarbstoff, welcher die Farbe des Safrans täuschend imitirt, in ausgedehntem Maasse als Fälschungsmittel Verwendung findet. Das Mittel wird

1) La Nature 1898, Okt. 8.
2) Bull. de l'Assoc. Belge des Chim. XII, 1898, No. 103.

aber auch seinerseits verfälscht, indem ihm bis zu 75 % Kochsalz beigemischt werden. Auch Feminell wird mit dem Mittel gefärbt. Zur Prüfung des Safrans schlägt Verf. vor, den Crocetingehalt zu bestimmen, auf fremde Vegetabilien, wie Feminell mikroskopisch zu untersuchen und den Farbstoff durch Bestimmung des Kochsalzes zu ermitteln. Eine gute Prüfung besteht darin, die Färbekraft eines Musters gegenüber Seide, Wolle und Baumwolle zu ermitteln. Diese Stoffe nehmen mit einem weinsäurehaltigen Auszuge der echten Droge eine citronengelbe Färbung an, die durch nachherige Behandlung mit Alkalien nicht verändert wird. Beim Behandeln des wie oben gefärbten Safrans wird Wolle dagegen tief bräunlichroth, Seide tief orangegelb und Baumwolle etwas heller gelb gefärbt; in jedem Falle wird die Farbe durch Kalilauge noch dunkler.

Nach True[1]) ist die *Verfälschung des Safrans* im westlichen Theile der Vereinigten Staaten sehr verbreitet, und es finden sich diesem theils *Calendulablumen* beigemengt, theils unorganische Substanzen, mit denen die Waare imprägnirt ist. Die Thatsache, dass im verflossenen Jahre mehrere Tausend Kilo Calendulablüthen aus China nach Amerika verschifft wurden und die Angabe, dass diese kein Färbematerial bilden, sondern medicinisch verwendet werden sollen, findet dadurch eine Erklärung.

Die Verfälschung des Safrans beleuchtete auch H. Kraemer[2]) an der Hand sorgfältigen Litterarstudiums. Er stellt dabei fest, dass in Amerika unter dem Namen „Safran" sowohl der echte Safran verstanden wird, wie auch die ca. 40mal billigeren Blüthen von *Carthamus tinctorius*. Neuerdings kommen grössere Mengen von *Calendula*-Blüthen zur Verfälschung des Safrans von China nach Amerika. Der Verf. beschreibt nun den reinen Safran, bestehend aus Narben mit anhängenden Pollenkörnern sowie die genannten Blüthen, nämlich die rothen, fünflappigen Kronenröhren von Carthamus mit den an den Antheren zusammenhängenden 5 Staubgefässen und dem längeren Griffel und die zungenförmigen Kronenröhren von Calendula officinalis mit ihren vier hervortretenden Adern und den charakteristischen Haaren am Grunde der Blüthe. Ovar, Griffel und Narbe sind in letzteren Blüthen selten aufzufinden. Wird Calendula als Substitut für Safran gebraucht, so werden die Blüthen in der Regel künstlich roth gefärbt. Eine sehr brauchbare Prüfungsmethode ist die mit concentr. Schwefelsäure. Uebergiesst man die Droge damit, so werden die echten Safrannarben sofort blau, in einer halben Minute wird die Lösung blau, dann violett, endlich tief weinroth. — Die Carthamus-Blüthen werden dabei gelb und die Lösung bleibt einige Minuten farblos, worauf sie gelb, dann weinroth wird. — Die Calendula-Blüthen werden mit Schwefelsäure braun oder schwarzbraun, die Lösung verhält sich wie die vorige.

1) Pharm. Revue 1898, 259.
2) Amer. Journ. of Pharm., vol. LXX, 1898, No. 8.

Krystallisirtes Kapaloin erhält man nach A. Tschirch[1]) auf folgende Weise: Man übergiesst Kapaloë mit einer zur völligen Lösung unzureichenden Menge von Alkohol, bringt den Rückstand, der vorwiegend aus unreinem Kapaloin besteht, auf ein Filter, trocknet und zerreibt ihn und bringt ihn in Patronen in den Soxhlet. Zunächst wird mit Aether extrahirt, der wenig Kapaloin aufnimmt, dann mit Alkohol. Die alkoholische Lösung wird fraktionirt mit Aether gefällt. Zuerst fällt eine braune Schmiere und diese ist es, die in der Droge die Krystallisation des Kapaloins hindert, dann fällt ein hellgelber, flockiger Niederschlag. Dieser ist das Kapaloin. Man krystallisirt aus Alkohol und Alkoholäther um. Das Kapaloin krystallisirt in nahezu farblosen Nadeln, die meist um einen Punkt rosettenartig angeordnet sind. Es weicht in seinen Reactionen sowohl vom Barbaloin wie vom Nataloin ab und ähnelt am meisten dem Sokaloin.

Zur Kenntniss der Aloë betitelt sich eine Arbeit von A. Tschirch und G. Pedersen[2]), die sich im Wesentlichen mit der chemischen Erforschung des Harzes der verschiedenen Aloësorten beschäftigt. Verf. fanden, dass in dem Harz der Barbadosaloë Zimmtsäure als Ester des Aloresinotannols vorkommt und nicht Paracumarsäure, dass dagegen das Harz der Kapaloë als ein Paracumarsäureester des Aloresinotannols zu betrachten ist. Dem von Tschirch Aloresinotannol genannten Harzalkohole kommt voraussichtlich die Formel $C_{22}H_{24}O_4(OH)_2$ zu. Die bisher verbreitete Ansicht, dass die Bornträger'sche Reaction für Aloë allein nicht characteristisch sei, konnten Verf. bestätigen. Sie fanden aber auch, dass diese Reaction nicht, wie man bisher annahm, dem Aloin zugeschrieben werden muss, sondern dass dieselbe durch die Gegenwart von Emodin bedingt wird. Sie isolirten aus Barbados- und Kapaloë sog. Aloë-Emodin, welches in ausgesprochenem Maasse die Bornträger'sche Reaction gab, während absolut reines Aloin dieselbe nicht hervorrief. Verfasser halten es auch für möglich, dass die abführende Wirkung des Aloins darauf beruht, dass dieses im alkalischen Darmsafte in das drastisch wirkende Emodin sich umwandelt, da es sich gezeigt hat, dass das Aloin beim Kochen mit Alkali oder beim Stehen an der Luft partiell in Emodin übergeht. Verfasser haben noch reines, emodinfreies Barbaloin und Socaloin dargestellt. Beide gaben die Bornträger'sche Reaction nicht, spalten aber an der Luft Aloin ab, so dass in ihren Lösungen nach einigem Stehen die Reaction eintritt.

Zur Kenntniss der Aloë lieferte G. Pedersen[3]) neue Beiträge. Er untersuchte die Aloë nach den von Tschirch ausgearbeiteten Methoden mit spezieller Berücksichtigung des Harzes. Er stellte zunächst das Reinharz der Barbados-Aloë dar, indem er diese mit Alkohol digerirte, wobei die Hauptmenge des Barb-

---

1) Schw. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1898, 40.
2) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1898, 20.
3) Archiv der Pharm., Bd. 236, 1898, 200.

aloins krystallinisch zurückblieb, während der grösste Theil des Harzes in Lösung ging. Die alkoholische Harzlösung wurde mit saurem Wasser wiederholt ausgefällt. Das so erhaltene Reinharz war ein hellbraunes, in Alkohol und Alkalien lösliches, in Wasser fast unlösliches Pulver, das bei der Verseifung in Zimmtsäure und Aloresinotannol gespalten wurde, letzteres von der Formel $C_{22}H_{26}O_6$. Das Harz der Barbados-Aloë ist also der Zimmtsäureester des Aloresinotannols. Ebenso wurde gefunden, dass das Harz der Kap-Aloë der Paracumarsäureester des Aloresinotannols ist. Das Aloresinotannol liess sich leicht benzoyliren; es enthält zwei Hydroxylgruppen. Was die Bornträger'sche Reaction betrifft, so ist diese eine Gruppenreaction und kommt allen Methyloxyanthrachinonen zu. Bei der Barbados-Aloë ist dieses das Emodin, welches Verf. aus der Aloë isolirte, ebenso bei der Kap-Aloë. Die abführende Wirkung von Cort. Frangulae, Cascara Sagrada und Rhiz. Rhei wie der der Aloë scheint auf der Anwesenheit von Emodin zu beruhen. Beim obigen Lösen der Barbados-Aloë in Alkohol blieb der grösste Theil des Barbaloins krystallinisch zurück. Es wurde durch Aether vom Emodin befreit und bildete dann ein hellgelbes, wasserlösliches Pulver, welches nicht die Bornträgersche aber die Klungesche Cupraloinreaction gab, beim Stehen an der Luft zum Theil in Emodin überging und der Formel $C_{16}H_{16}O_7 + 2H_2O$ entsprach und beim Verseifen in einen schwarzen Körper der Zusammensetzung $C_{22}H_{18}O_8$, das Alonigrin gab. Es gelang dem Verf., aus Barbaloin Emodin darzustellen, doch ist die Methode noch zu vervollkommnen. Aus echter Aloë socotrina liquida, die dem Verf. zur Verfügung stand, hatten sich gelbe Krystalle abgeschieden, die nach dem Reinigen durch Waschen mit Alkohol und Aether und Umkrystallisiren aus heissem Alkohol der Formel $C_{34}H_{38}O_{15} + 5H_2O$ entsprachen. Dieses Socaloin spaltete an der Luft ebenfalls Emodin ab. Eine Bestimmung der einzelnen Bestandtheile der Barbadosaloë ergab in 100 Theilen: Harz 12,65, Barbaloin 12,25, Emodin 0,15, Asche 1,75, Wasser 10,50, amorphe, wasserlösliche Bestandtheile 62,70.

Die Chemie der Aloë ist auch von Dohme[1]) durch einen kleinen Beitrag bereichert worden. Hiernach wird in England der Barbados-Aloë, in den Vereinigten Staaten der Socotora- und der Curaçao-Aloë der Vorzug gegeben. Zur Beurtheilung der Güte einer Aloë sollte man sich nach Ansicht des Verfassers nicht nach dem Geruch, sondern nach dem Aloingehalte richten. Aloinbestimmungen, welche Verf. ausführte, ergaben folgende Resultate: Socotora-Aloë 7,5 %, Curaçao-Aloë 18,5 %, Kap-Aloë 4,5 %. Hiernach sollte man die Curaçao-Aloë den übrigen Sorten vorziehen. Der übrige Theil der Abhandlung referirt die neueren Arbeiten über den Gegenstand, besonders die von Tschirch in den Berichten der Deutschen Pharmaceutischen Gesellschaft veröffentlichten.

---

1) Amer. Journ. of Pharm. LXX, 1898, No. 8.

Loganiaceae.

Curare und die Curarealkaloïde haben bekanntlich seit Jahren in R. Boehm einen Bearbeiter gefunden. Neuerdings theilt dieser Autor [1]) die hauptsächlichsten Ergebnisse seiner Forschungen mit.

1. Das *Tubo-Curare* (Paracurare), die einzig noch im Handel befindliche Curaresorte, kommt aus Brasilien und Peru in 25 cm langen, 4—4,5 cm lichtweiten Bambusröhren in den Handel, die oben mit Palmblätterstücken und Bastfasern nachlässig verschlossen sind. Der Inhalt ist eine dunkelbraune, zähe, im Bruch etwas körnige Masse, welche stets Quercitkrystalle und 11—14 % Feuchtigkeit enthält. Vom trocknen Pulver sind 84—85 % in Wasser oder verd. Weingeist löslich. Die letale Dosis pro Kilogramm Kaninchen beträgt 0,005—0,01 g. Die Aschenanalyse ergab nichts bemerkenswerthes. Die meisten Säuren lassen eine Curarelösung unverändert, nur Salpetersäure ruft darin einen Niederschlag hervor, der auf Wasserzusatz verschwindet, und Metaphosphorsäure bewirkt eine voluminöse Fällung. Alkalien rufen Fällungen hervor, die sich im Ueberschuss des Alkalis wieder lösen. Eine Anzahl von Salzen bewirkt bleibende Niederschläge Der durch Ammoniak hervorgerufene Niederschlag ist das Curin. Aus den curinfreien Filtraten scheidet sich beim Eindampfen Quercit ab; aus der quercitfreien Mutterlauge endlich wurde nach deren Reinigen mit Alkohol durch weingeistige Sublimatlösung die wirksame Base, das Tubocurarin gefällt. Aus den Filtraten des Sublimatniederschlages konnte noch Bernsteinsäure und eine Zuckerart isolirt werden. Das gereinigte *Curin* bildet weisse Krystalle der Formel $C_{18}H_{19}NO_3$, Schmp. 161°, schwer löslich in absol. Alkohol, Methylalkohol und Benzol, leichter in verd. Alkohol und Chloroform, fast unlöslich in Wasser. Mit Vanadinschwefelsäure befeuchtet, lösen sich die Krystalle zu einer schwarzen, nach 10—15 Min. zwiebelrothen Flüssigkeit. Es wurde das Curin-Platinjodid, -Methyljodid und -Methylchlorid dargestellt, auch gelang der Nachweis einer Methoxylgruppe. Den angestellten Reactionen zufolge scheint in dem Körper ein oxymethylirter Chinolinring vorhanden zu sein. Das *Tubocurarin,* welches aus der Quecksilberverbindung durch Schwefelwasserstoff befreit wird, bildet, durch wiederholte Aetherfällung gereinigt, eine amorphe, röthlichgelbe Masse, von der 1 mg p. 1 kg Kaninchen tödtlich wirkt. Die Vanadinschwefelsäurereaction verläuft wie bei Curin; auch gegen Metaphosphorsäure und die übrigen Reagentien verhält sich der Körper so wie Curin. Es wurden die Platinchloridverbindung und das Jodid dargestellt, letzteres von der Formel $C_{19}H_{22}NO_4 . J$. Das Tubocurarin scheint die natürliche Methyl-Ammoniumbase des Curins + O zu sein.

2. Das *Calebassencurare.* Das in Calebassen gefüllte Curare ist diejenige Sorte des südamerikanischen Pfeilgiftes, welche bis

1) Archiv d. Pharmacie 1897, 660.

vor 15 Jahren im europäischen Handel am häufigsten vorkam, seit 10 Jahren aber überhaupt nicht mehr in den Handel kommt. Es stammte vorzugsweise aus Venezuela und wurde aus *Strychnos toxifera* Benth. bereitet. Es ist hart, dunkelbraun, homogen, von bitterem Geschmack und enthält keine Krystalle. In Wasser ist es zu 34—75 % löslich, die letle Dosis p. Kilogramm Kaninchen beträgt 1,5—3 mg; Aschengehalt 6,1 %. Die filtrirte Lösung reagirte schwach sauer; unterschichtet man sie mit conc. Schwefelsäure, so tritt an der Berührungsfläche der Flüssigkeiten eine schön purpurrothe Färbung auf. Concentrirte Salpetersäure färbt die Lösung ebenfalls langsam purpurrot. Alkalilaugen und Ammon bewirken keine Fällungen. Durch Silbernitrat wird die mit Salpetersäure versetzte Lösung getrübt. Das *Curarin*, der wirksame Bestandtheil des Calebassencurare wird durch Extraction mit Wasser, zuletzt unter Zusatz von etwas Schwefelsäure, Fällen der Lösung mit Platinchlorid, Zersetzen des in absol. Alkohol suspendirten Niederschlages mit Schwefelwasserstoff und Fällen aus der Lösung mit Aether dargestellt. Nach dem Reinigen bildet es getrocknet glänzende, granatrothe Lamellen, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether, Petroläther, Benzol, Aceton, und Chloroform. Es ist geruchlos, schmeckt bitter und zersetzt sich über 150° unter Verfärbung. Die tödtliche Dosis betrug pro Kilogramm Kaninchen 0,34 mg. Die beschriebene Substanz ist übrigens nicht die freie Base, sondern deren Chlorid. Mit absol. Alkohol befeuchtet, wieder eingetrocknet und nun mit conc. Schwefelsäure behandelt giebt der Körper eine blauviolette Berührungszone. Unterschichtet man eine verdünnte wässerige Lösung vorsichtig mit concentrirter Schwefelsäure, so entsteht an der Berührungsfläche eine purpurviolette Färbung. Es wurde das Curarinplatinchlorid dargestellt, sowie das Jodid, letzteres von der Formel $C_{19}H_{25}N_2O.J$. Ausser dem Curarin enthält das Calebassencurare noch kleine Mengen eines zweiten, nicht näher charakterisirten Alkaloïds.

3. Das *Topfcurare*. Es kommt in kleinen Thontöpfen in den Handel und wird von Indianerstämmen am oberen Amazonas aus der Rinde von *Strychnos Castelnaea* Wedd. und nebensächlichen Ingredienzien bereitet. Sein Gehalt an wirksamer Substanz differirt in weiten Grenzen. Das stärkste Curarin war ein trockenes, schwarzbraunes, auf muscheligem Bruche glänzendes, in grösseren Stücken bisweilen auch blasiges Extract, mikroskopische Krystalle enthaltend. Es gab 8,3 % Wasser ab. Aschenrückstand 7,9 %. Dosis letalis pro Kilogramm Kaninchen 0,1—10 mg. Die filtrirte wässerige Lösung giebt mit Platinchlorid eine Reduction, mit Ammon einen Niederschlag. Durch Digeriren mit Alkohol, Ammonisiren der Lösung und Ausschütteln mit Aether erhält man die Curine, aus dem Rückstand durch Auskochen mit Methylalkohol das *Protocurin*. Die Mutterlaugen liefern ein zweites Alkaloïd, das Protocuridin, wenn man ihren Rückstand mit Chloroform ausschüttelt. Das gereinigte Protocurin bildet farblose, in

Wasser unlösliche, in Aether, Chloroform und Alkohol schwer lösliche Nadeln, bei 306° unter Zersetzung schmelzend. Die Salzlösungen schmecken stark bitter. Charakteristische Farbreactionen fehlen. Formel wahrscheinlich $C_{20}H_{23}NO_3$. Das *Protocuridin* bildet gereinigt farblose, bei 274—276° C. schmelzende, fast unlösliche Nadeln. Das Curarin des Topfcurare nennt Verfasser zum Unterschiede von den andern „Protocurarin". Es wird aus den durch Ausäthern von den Curinen befreiten Lösungen durch Fällen der alkoholischen Lösung mit alkoholischer Sublimatlösung gewonnen. Sein Chlorid ist ein amorphes, wasserlösliches Pulver, welches sich mit conc. Schwefelsäure braun, nach Zusatz einer Spur Kaliumbichromats violett färbt. In conc. Salpetersäure löst es sich kirschroth. Formel des Jodids $C_{19}H_{24}NO_2J$. Dosis letalis pro Kilogramm Kaninchen 0,24 mg.

4. Ueber *Curarerinden.* Die Anatomie der Rinden von *Strychnos toxifera* Benth., *Str. Castelnaea* Wedd., *Str. Gubleri* G. Planch. und *Str. Crevauxii* G. Planch., als Lieferantinnen des Curare ist von G. Planchon beschrieben worden. Der allen zukommende anatomische Habitus ist kurz folgender: Unter einer braunen Korkschicht folgt ein rothbraunes, primäres Rindenparenchym, auf dieses ein mehr oder minder breiter kontinuirlicher Sklerenchymring und weiter nach innen eine zweite, breitere Parenchymschicht. In beiden Parenchymlagen kommen auch einzelne Sklereïden und Kalkoxalatkrystalle vor. Welche Theile der Pflanze zur Giftbereitung dienen, ist noch nicht hinreichend ermittelt; zwei, dem Verfasser zur Verfügung stehende Rinden bestanden nur aus Korkgewebe, eine dritte bestand aus allen Gewebeschichten normaler Rinde. Die Curarine scheinen sich im Korkgewebe anzuhäufen und dürften Producte der in der übrigen Rinde enthaltenen Curine sein.

Die Localisation der Alkaloïde bei den Loganiaceen und bei Conium maculatum hat Elfstrand[1]) studirt. Die Loganiaceen bilden nach Engler eine Familie der Contortae und umfassen die Gelsemieae, Loganieae, Spigelieae, Strychneae, Fagraeeae und Buddleioideae. Der Verfasser beschäftigt sich zunächst eingehend mit dem Vorkommen und den makro- wie mikrochemischen Reactionen der in Frage kommenden Alkaloïde: Strychnin, Brucin, Gelsemin, Gelseminin, Curarin und Curin, und geht darauf zur Untersuchung der einzelnen Pflanzen über, deren Anatomie, soweit sie die alkaloïdführenden der angrenzenden Organe betrifft, aufs ausführlichste bearbeitet wird. Zahlreiche Abbildungen dienen hierbei als Erläuterung. Zur Untersuchung gelangten *Strychnos nux vomica, Str. brasiliensis, Str. suaveolens, Str. Blay-Hitam, Gelsemium sempervirens, Fagraea zeylanica, Fagraea sp., Aulhocleista grandiflora, Buddleia diversifolia, Desfontainea spinosa* und *Conium maculatum.* Est ist bedauerlich, dass der Verfasser darauf verzichtet hat, die Resultate bei den einzelnen Pflanzen über-

1) Görberdorfer Veröffentlichungen II, 1898.

sichtlich zusammenzustellen. Die ganz aussergewöhnlich fleissige Arbeit würde durch dieses Verfahren einem weit grösseren Leserkreise zu Nutzen geworden sein, als dies jetzt der Fall ist. In der That bedarf es jetzt eines eingehenden Studiums der grossen Arbeit, um einen klaren Ueberblick über das Vorkommen der Alkaloïde selbst in den einzelnen abgehandelten Pflanzen zu gewinnen. Eine solche, auch für das Referiren in der Fachlitteratur durchaus nöthige Vertiefung kann aber nur von Jemandem erwartet werden, der das eine oder das andere der abgehandelten Themata zu bearbeiten unternimmt. Von allgemeinen Ergebnissen seien hier noch folgende erwähnt: Die mikrochemischen Reactionen unterscheiden sich, soviel aus den Studien des Verf. hervorgeht, von den entsprechenden makrochemischen in der Regel durch folgende Eigenthümlichkeiten: Erstens hat Verf. in einer Pflanzenzelle niemals eine krystallinische Fällung mit irgend einem Fällungsreagens erhalten, auch wenn die auf makrochemischem Wege zu erhaltende Fällung ein krystallinisches Gepräge aufweisen müsste. Dies gilt ohne Zweifel für alle Alkaloïde. Nur ein so leicht krystallisirendes Alkaloïd wie Berberin dürfte eine Ausnahme von dieser Regel machen. Auch die Farbenreactionen zeigen eine Eigenthümlichkeit, wenn sie in der Pflanze erzielt werden. Bekanntlich werden die makrochemischen Farbenreactionen gewisser Oxydationsmittel, z. B. Vanadinschwefelsäure und Salpetersäure, durch das Erscheinen mehrerer Farben oder aufeinanderfolgender Farbenstadien charakterisirt. Das erste dieser Farbenstadien tritt nun in der Regel in der Pflanze nicht ein. Dies hat seinen Grund in der modificirenden Einwirkung anderer in den Pflanzenzellen befindlicher Stoffe. Im übrigen gehen die Farbenveränderungen in der Pflanze gewöhnlich nicht so schnell vor sich, wie bei den makrochemischen Proben. Eine dritte Eigenthümlichkeit, welche die Alkaloïde zeigen, wenn sie im Saft der Pflanzenzellen, etwa an organische Säuren gebunden, vorkommen, besteht darin, dass sie nicht mittelst kaustischer Alkalien ausgefällt werden können.

Strychnos lanceolaris Miq., die Stammpflanze des „Blay Hitam" genannten Pfeilgiftes, wurde von M. Elfstrand[1]) bearbeitet, nachdem bereits im Jahre 1893 von Santesson darin Brucin gefunden worden war. Zunächst wurde festgestellt, dass die Pflanze mit Strychnos Ticuté nicht identisch sei. Alle Gewebe der Rinde mit Ausnahme von Kork und Sklerenchymring gaben starke Brucinreaction, während der Kork den Farbstoff Strychnochrom zu enthalten schien. Auch Holz und Mark gaben Brucinreaction; Strychnin wurde nicht nachgewiesen. Der Verf. giebt nun eine botanische Diagnose der Pflanze und geht darauf zur Untersuchung der Lokalisation des Alkaloïds über. Mikroskopische Schnitte getrockneter Samen geben mit concentrirter Salpetersäure Orangefärbung, die sich auf die Pallissadenschicht, sowie auch

1) Archiv d. Pharmacie, 1898, 100.

den grösseren Theil des Endosperms erstreckt und als Brucinreaction zu deuten ist. Eine Strychninreaction tritt nur undeutlich ein. Auch im Extracte der Samen, welches mit weinsäurehaltigem Spiritus dargestellt worden war, konnte Strychninreaction nur mit Mühe erhalten werden. Es darf somit als erwiesen gelten, dass die Samen von Strychnos lanceolaris neben Brucin auch geringe Mengen von Strychnin enthalten.

Lycopodiaceae.

Den Aschegehalt eines guten *Lycopodiums* fanden Caesar und Loretz[1]) durchschnittlich zwischen 1—2½ % und ist derselbe in der Pharmakopoea mit 5 % eigentlich etwas hoch bemessen. Stärkefrei erwiesen sich bislang alle untersuchten Partien, nur in einem Falle konnten C. u. L. in diesem Jahre eine Verunreinigung mit Stärke nachweisen, welche übrigens knapp 1 % betrug und auf reine Zufälligkeit wohl zurückzuführen sein dürfte.

Malvaceae.

Radix Althaeae. Eine neuerdings bei verschiedenen Revisionen vorgenommene Prüfung der Radix Althaeae auf absichtlich zugesetzten Kalk besteht darin, dass Radix Althaeae conc. mit sehr verdünnter Salzsäure abgespült und mit Ammoniak versetzt, auf Zusatz von oxalsaurem Ammoniak keinen Niederschlag von oxalsaurem Kalk geben soll. Da auf Grund dieser Prüfung auch notorisch ungekalkte von Caesar und Loretz bezogene Altheesorten in dem betreffenden Revisionsbezirk beanstandet worden waren, sahen dieselben sich veranlasst, diese Prüfungsmethode bei ihren sämmtlichen geschnittenen, wie ganzen Altheesorten auszuführen und auch auf die rohe, ungeschälte, bayerische Wurzel auszudehnen, wobei die Möglichkeit einer Kalkung absolut ausgeschlossen war, da die bräunliche Rinde hier vor dem Versuche erst entfernt wurde. Sämmtliche Altheesorten hinterliessen nun bei dieser Prüfung einen theils schwächeren, theils stärkeren Niederschlag und ergaben sich aus den vorgenommenen eingehendsten Versuchen folgende Schlussfolgerungen: 1. Eine Prüfung des salzsauren Filtrates mittelst Ammoniak und Oxalsäure ist zu verwerfen, weil der natürlich in der Wurzel vorkommende Kalk zum Theil mit in Lösung geht und in ammoniakalischer Oxalsäurelösung wieder ausfällt. Deshalb darf auch 2. die verdünnte Salzsäure nur ganz kurze Zeit mit der Wurzel in Berührung bleiben — diese auf dem Filter nur mit der Salzsäure abgespült werden —, damit nicht zuviel von dem in der Wurzel natürlich vorhandenen Kalk in Lösung geht. 3. Bei der Prüfung auf Kalk mittelst Soda in dem salzsaurem Auszuge lösen sich in der Flüssigkeit, welche durch die aus Soda frei werdende Kohlensäure kohlensäurehaltig wird, ebenfalls kleine Mengen Kalk auf,

1) Handelsbericht 1898, Sept. 640.

doch nicht so viel, dass der behufs Schönung der Wurzel zugesetzte Kalk nicht zu bemerken wäre. Angestellte Versuche bestätigen, dass schon ein Zusatz von $^1/_2$ % Kalk, von welchem nicht einmal aller an den Wurzelstückchen haften blieb, eine starke Trübung des mit Soda versetzten Auszuges nach dem Kochen ergab, ja schon eine Trübung vor dem Erhitzen. Mit weniger als $^1/_2$ % Kalk dürfte es aber kaum möglich sein, Altheewurzeln weiss zu färben. Wenn hiernach eine Prüfung durch oxalsaures Ammoniak entschieden als zu rigoros zu betrachten ist, so dürfte nachfolgende von G. Fromme aufgestellte Prüfungsvorschrift allen billigen Forderungen gerecht werden: 2 g geschnittene Altheewurzeln werden auf einem kleinen, glatten Filter mit 5 cc 1 %iger Salzsäure abgespült und das ablaufende Filtrat mit Sodalösung übersättigt. Die Flüssigkeit muss klar bleiben [1].

Mucilago aus Hibiscus esculentus. „The national Druggist" macht darauf aufmerksam, dass wunderbarerweise die genannte im Süden von Nordamerika häufig wachsende Pflanze, die „Okra" oder der „Bisamkörnerstrauch", der sehr viel Schleim enthält, gar nicht medicinisch verwerthet wird. In den Golfstaaten wird die von der Rinde befreite, dann schneeweisse Wurzel von Negern und Creolen viel gebraucht, und während des Krieges wurde Okrasamen, entweder allein, oder in geröstetem Zustande als Zusatz zu Kaffee gebraucht. Gelegentlich wurden die trockenen Blätter von *Ilex cassine* als Reizmittel beigegeben. Die Pflanze selbst wird erforderlichen Falles als Umschlag bei Geschwülsten benutzt.

Baumwoll-Wurzelrinde ist bekanntlich seit ca. 10 Jahren als Ersatz des Mutterkorns im Gebrauch. Nach Morgan [2]) ist die frische Rinde 2—4 mm dick und von gelber Farbe. Nach dem Trocknen ist die Farbe röthlichbraun. Die äussere Oberfläche ist netzförmig gerunzelt und besitzt zahlreiche, schwarze, kleine, runde Flechten sowie Lentizellen. Die innere Oberfläche ist gelblichweiss netzartig gezeichnet, glänzend; der Bast löst sich leicht ab, worauf die innere Rinde noch weisser erscheint und zahlreiche, runde Flecke erkennen lässt. Der 8—12schichtige Kork ist leicht entfernbar. Darunter folgt dünnwandiges Parenchym, in welches sich keilförmige Massen von Bastfasern erstrecken, die schichtenweise, durch Parenchym und Siebröhren getrennt sind und nach innen durch Markstrahlen unterbrochen werden. Es kommen auch Sekretbehälter vor und Zellen, welche Gerbstoff, Stärke oder Calciumoxalat enthalten, letztere besonders in der Innenrinde. Der Gerbstoff findet sich zwar schon im Kork, in besonders reicher Menge aber in dem direct unter dem Kork liegenden Parenchym sowie in anderen, durch die Rinde zerstreuten Parenchymzellen und in den secundären Markstrahlen. Die Sekretbehälter sind lysigen; ihr Inhalt löst sich leicht in

---

1) Handelsbericht von Caesar und Loretz 1898, Sept. 649.
2) Amer. Journ. of Pharm. 1898, No. 9.

Aceton und Alkohol, weniger leicht in Chloroform; er ist unlöslich in Wasser. Die Ansicht des Verf., dass die Sekretbehälter bisher noch nicht erwähnt worden sind, trifft nicht zu; Hartwich beschreibt sie in seinem Werke: „Die neuen Arzneidrogen aus dem Pflanzenreiche“ auf S. 164.

Gossypol. Aus den Baumwollsamen isolirte L. Marchlewski[1]) eine neue krystallisirte Verbindung, welche er „Gossypol“ nannte. Dieselbe besitzt gleichzeitig Phenol- und Säurecharakter, doch lässt sich eine Formel einstweilen nicht aufstellen, da noch keine charakterisirten Derivate erhalten wurden. Nach ihrem chemischen und physikalischen Verhalten scheint die Verbindung gewissen Gerbstoffsubstanzen nahe zu stehen.

Magnoliaceae.

Ueber den Handel mit *Sikimi* oder, wie man sie jetzt schreibt, *Skimmifrüchten,* die vor 18 Jahren als giftige Substitution des Sternanis die allgemeine Aufmerksamkeit auf sich zogen, finden sich in einem Aufsatze von Henry[2]) über einige *Exportartikel von Südchina und Indochina* interessante Notizen. Der Autor sagt, es sei ausserordentlich befremdend, dass, während doch der den Sternanis liefernde Baum, Illicium verum Hook. fil. (Illicium anisatum Lour.) nur in Kwangsi und Tonkin vorkomme, alljährlich enorme Quantitäten der Skimmifrüchte von Illicium religiosum aus Japan nach China geschickt würden. Die statistischen Daten aus Shangai ergaben einen Import von 2499 Pikuls (1¹/₃ Centner) Sternanis im Werthe von 52181 Taels (ca. 3 M.) und von 2514 Pikuls japanischen Sternanis im Werthe von 7542 Taels. Die Thatsache beweist die Indifferenz der chinesischen Regierung, da jeder andere Staat sicher Schritte gethan hätte, um diesen Handel zu verhindern, der nicht bloss dem Handel mit echtem Sternanis entschieden Abbruch thut, sondern auch in hohem Grade gesundheitsgefährlich ist. Ein Export von echtem Sternanis findet nur aus dem Hafen Pakhoi statt; der Export betrug 1896 im Ganzen 6691 Pikuls im Werthe von 133817 Taels. Von Tonkin werden Fructus Anisi stellati nicht exportirt, wohl aber von Haifong grosse Mengen des Sternanisöles nach Frankreich gesandt. Dieses wird in drei Distrikten, nämlich in Langson in Tonkin und in Longchaw und Posê in Kwangsi destillirt. 1896 wurden von Pakhoi 2053 Pikuls im Werthe von 410692 Taels exportirt. Leider schädigt die von den Eingeborenen geübte Einsammlungsweise der Sternanisfrüchte die Bäume derart, dass nur alle drei Jahre eine gute Ernte möglich ist.

Menispermaceae.

Von weiteren brasilianischen Menispermaceen beschreibt Peckolt[3]) folgende: *Cissampelos ovalifolia* DC. („Tiegersohr“),

---

1) Chem.-Ztg. 1898, 11. 2) Pharm. Journ. 1898, Jan. 15, pag. 47.
3) Pharm. Archives 1898, Vol. I, No. 9.

eine perennirende Schlingpflanze, deren Blätter gestossen als Umschlag bei Migräne dienen. Der Thee wirkt schweiss- und harntreibend. Bei Dyspepsie und Rheumatismus wird ein Dekokt der Wurzel benutzt. Diese dient auch gegen Sumpffieber. — *C. Pareira* L., ein Schlingstrauch mit kinderarmdickem Stamm. Die Wurzel ist lang und gedreht; sie wird von den Sammlern zum Trocknen in Stücke geschnitten. Der Holzkörper der Wurzel ist gelblichgrau und zeigt zahlreiche Markstrahlen. Im frischen Zustande hat die Wurzel einen beissenden, süssen Geschmack mit ekelerregendem bittern Nachgeschmack. Sie wirkt harn- und schweisstreibend und wird bei Wechselfiebern, Harnbeschwerden, Leucorrhöe, Gelbsucht, Dyspepsie, Menstruationsbeschwerden, Asthma und Wassersucht gebraucht. Sie dient auch zur Bereitung eines officinellen Weines. Wie die vorige wird sie als Gegengift bei Schlangenbiss benutzt. — *C. glaberrima* St. Hil. („kleine Butua", „falsches Blatt"), eine Schlingpflanze mit sehr langer bis daumendicker Wurzel, welche schweisstreibend und magenstärkend wirkt und ein beliebtes Mittel bei Asthma ist. Sie wird als Antidot bei Schlangenbiss von allen Menispermaceen am meisten geschätzt. Die Anwendung ist dieselbe wie bei *C. filipendula*.

Mimosaceae.

Gogo, eine Droge der Philippinen-Inseln beschrieb H. Gane[1]). Die sogenannte „Wurzel" war ihm als ein ausgezeichnetes Mittel gegen Schorf des Kopfes und gegen allerlei Hautkrankheiten zur Untersuchung übergeben worden. Sie bestand aus 3—4 Fuss langen, 2—4 Zoll dicken, ziegelrothen Stücken, die sehr faserig waren und lange, zähe, holzige Sehnen enthielten. Eine oberflächliche Prüfung zeigte, dass man es nicht mit einer Wurzel, sondern mit einem oberirdischen Achsentheile zu thun habe; die holzigen Strähnen bestanden aus Holzgefässen, deren viele von ganz aussergewöhnlicher Weite und Länge waren, was für die Droge recht charakteristisch ist. In der Litteratur findet sich die Droge als der faserige Theil des Stammes von *Entada scandens* Benth, einer ostindischen Leguminose erwähnt, deren grosse, breite, zusammengedrückte Samen auch in Europa bekannt sind, da sie ein gelbes, fettes Oel und Saponin enthalten. Neuerdings sind sie (nach Western Druggist, May 1898) als Verfälschung der Kalabarbohnen aufgetreten. Sie sollen emetische Eigenschaften besitzen, werden in Indien aber geröstet und gegessen. Nach Worcester bereitet man in Mindoro die Droge, indem man den Stamm der Schlingpflanze von der Rinde befreit und das Holz zerklopft. Die Eingeborenen benutzen sie nach diesem Autor zum Waschen ihrer Körper. Dalzell und Gibson sagen aus, dass Gogo auf den Philippinen als Infus gegen verschiedene Hautkrankheiten benutzt wird. Die Droge besitzt einen scharfen, brennenden Geschmack und verursacht Uebelkeit bis Erbrechen.

1) Amer. Drugg. and Pharm. Record. Extranummer 1898, Sept. 5.

Der Verf. extrahirte sie mit den üblichen Lösungsmitteln und fand als wirksame Substanz einzig Saponin, dessen Menge er nach der Methode von Procter zu 0,56 % bestimmte.

Ueber die aus den südwestafrikanischen Kolonien importirten Gummisorten und deren Gewinnung gaben E. H. Woerle & Co.[1]) Aufschluss. Der Import in Hamburg betrug von April bis Oktober 5000 kg, die gegenwärtig zum Preis von 100 Mk. per 100 kg abgegeben werden. Leider geschieht das Sammeln des Gummis in Südwestafrika anders, als sonst. Die leicht von den Bäumen zu isolirenden Stücke werden als naturelle Waare geliefert. Die kleinen, oberhalb und unterhalb der Rinde festsitzenden Stücke werden durch Klopfen entfernt und von den daran haftenden Rindentheilen dadurch geschieden, dass man das Gummi stampft und die Holztheile absiebt. Hierdurch wird das Pulver weniger ansehnlich und verliert seinen Charakter als couranter Handelsartikel und wird deshalb 10 Mk. pro 100 kg billiger verkauft, als die naturelle Waare.

Gummi arabicum aus Deutsch-Südwestafrika. Ueber diesen Gegenstand lagen verschiedene neue Mittheilungen vor, welche zeigen, dass die Frage der Herkunft des Gummis noch immer nicht hinreichend aufgeklärt ist. Während nämlich C. Hartwich[2]) fand, dass sich das aus Angra Pequena stammende Gummi in Wasser leicht und vollständig auflöst, kommt die Reichsdruckerei, welche das Gummi auf technische Verwendbarkeit untersuchte, zu dem Ergebniss, dass sich das Gummi in Wasser nicht vollständig löst. Sie schreibt dem Colonialwirthschaftlichen Comitee (Ztschr. für tropische Landwirthschaft 1897, No. 12): „Die eingesandten beiden Proben von Gummi arabicum rühren von unsortirten und nicht abgesiebten Waaren her. Der Hauptsache nach bestehen sie aus drei verschiedenen Sorten und unterscheiden sich von einander nur durch deren Mischungsverhältniss . . . . . Die vorgelegten Proben enthalten hiernach einen hohen Procentsatz unlöslicher Theile. Diese überziehen beim Filtriren die Filtrirtücher mit einem gallertartigen Schleim, wodurch die Arbeit des Filtrirens, selbst bei öfterem Wechsel der Tücher sehr erschwert wird. Ausserdem sind die in Sorten 1, 2 und 3 befindlichen Pflanzentheilchen so fein, dass sie durch die Filtrirtücher dringen und die Gummilösung stark verunreinigen. Hierdurch wird das Gummi in allen Fällen, wo es auf die Reinheit der verwendeten Lösung ankommt, wie in der Reichsdruckerei unverwendbar".

Zu ähnlichen Ergebnissen kommt H. Thoms[3]). Er fand, dass das Gummi mit dem doppelten Gewicht Wasser einen dicken, zähen Schleim liefere. Liest man aber die weissen und weissgelblichen rissigen Stücke aus, andererseits die röthlich gefärbten und stellt nunmehr von beiden Proben je einen Schleim in dem

1) Tropenpflanzer 1898, No. 1, 16 u. 17. 2) dieser Ber. 1897, 147.
3) Tropenpflanzer 1898, 1.

Verhältniss von 1:2 Wasser her, so liefert die erstere Probe eine Flüssigkeit von der Konsistenz eines aus Cordofan- oder Senegal-Gummi bereiteten Schleimes, der eine gute Klebkraft besitzt und den Forderungen des Deutschen Arzneibuches vollkommen entspricht. Mit den röthlichen Stücken liess sich nur eine dicke Gallerte herstellen, welche eine Verwendung zu pharmaceutischen Zwecken ausschloss. „Aus diesen rein praktischen Versuchen scheint hervorzugehen, dass das betreffende Muster Gummi arabicum einheitlicher Natur nicht ist, aber ferner, dass eine Sonderung der weissen und weissgelblichen Stücke von den röthlichen — was ohne Schwierigkeit durchführbar ist — ein nicht nur für technische, sondern auch für pharmaceutische Zwecke verwerthbares und zulässiges Product liefern würde. Es dürfte sich der Mühe verlohnen, eine solche Auslese vornehmen zu lassen".

P. Siedler demonstrirte in einer Sitzung der Deutschen Pharmaceutischen Gesellschaft zwei Sorten des Gummis, eine naturelle und eine gepulverte. Das Pulvern geschieht auf Anrathen eines deutschen Apothekers, welcher sich in Deutsch-Südwestafrika aufhält, muss aber als unrationell verworfen wurden, weil in Folge der Zerkleinerung der Rindentheilchen der mit dem Gummi bereitete Schleim eine braunere Farbe annimmt, als der des naturellen Gummis. Was die Löslichkeit betrifft, so fand Siedler [1]) manche Proben vollkommen löslich, bei andern blieb ein geringer Rückstand gequollener Materie auf dem Filter. Setzt man voraus, dass alle Untersucher Proben desselben Gummis zur Hand gehabt haben, so muss mit Wahrscheinlichkeit angenommen werden, dass Hartwich's Befund sich auf eine Probe bezieht, welche sich zufällig als löslich erwies, d. h. welche von den unlöslichen Theilchen zufällig nichts enthielt. Der Aschengehalt wurde von Siedler für gepulvertes Gummi zu 1,85 %, für naturelles zu 1,71 % festgestellt, wobei aber ausdrücklich hervorgehoben wird, dass der Aschengehalt Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Güte des Gummis nicht liefert. Aus allem geht also hervor, dass die Verwendung des Gummis für pharmaceutische Zwecke so lange ausgeschlossen ist, als nicht bei der Einsammlung oder in Hamburg eine sorgfältigere Auslese getroffen worden ist.

F. Gessort [2]) machte den Vorschlag, die das Gummi liefernde Akacie, den „Dornbaum", *Acacia horrida*, in Plantagen zu cultiviren. Mit einer gewissen Wassermenge gedeihe der Baum rasch, überdauere lange Dürren vorzüglich und dürfte deshalb das sicherste Plantagenproduct Deutsch-Südwestafrikas liefern. Zur Cultur werden Anleitungen gegeben. Ein Hauptertrag des Baumes liegt in der Rinde, die reich an Gerbstoff ist und in Südwestafrika allgemein zum Gerben verwandt wird. Der Dornbaum ist, wie viele Akacien, kurzlebig; frühzeitig wird das eigenthümlich weisse

---

1) Ber. Pharm. Ges. 1898, No. 1. 2) Ztschr. f. trop. Landw. 1898, No. 1.

Holz von Rohrwürmern angefallen. Das Holz ist hart und wird zu Pfosten etc. verwendet. Die Zweige dienen ihrer Dornen wegen zu Umzäunungen, die jüngsten Zweige als Futter. Das ätherische, recht ansprechend duftende Oel der Blüthen dürfte eine erfreuliche Bereicherung der Parfümerie bilden.

Warburg bringt in derselben Zeitung eine Abbildung von *Acacia horrida* wie von *A. erioloba*. Es ist seiner Ansicht nach zweifellos, dass diese Art einen grossen Theil des südafrikanischen Gummis liefert. Das von Marloth von dieser Pflanze gesammelte Gummi, welches sich im Botanischen Museum zu Berlin befindet, ist in der That sehr rein. Aber auch andere Acacia-Arten liefern Gummi, unter ihnen *A. erioloba, A. Giraffae* und *A. dulcis*; das Gummi der letztgenannten Pflanze ist süss und wird von den Eingeborenen genossen. Eine Aufhellung der Frage ist sehr wünschenswerth. Der Dornbaum, Acacia horrida, ist ein 6—7 m hoher Baum mit einem 1—1½ Fuss dicken, von dunkelgrauer Rinde umgebenen Stamm. Die glatten Aeste tragen grosse, weisse, gerade, stechende Stipeldornen, die kantigen Zweige tragen doppelt gefiederte, aus 2—5 Fiederpaaren bestehende Blätter; jede Fieder trägt viele kleine, langlineare, stumpfe Blättchen. Die langgestielten, gelben, im Januar bis Februar erscheinenden Blüthenköpfchen sind kugelig und von angenehmem Geruch. Die Hülse ist leicht kenntlich durch ihre schmale, lang sichelförmige, zusammengedrückte Form; sie ist glatt, lederig und enthält viele Samen. Man kann (nach Marloth) sagen, dass der Dornbaum der gewünschte Baum in den einsamen Flächen Südafrikas ist. Dort bewohnt er die Ufer eines jeden Flusslaufes und zeigt dem erschöpften Reisenden von fern her den gewünschten Ort, wo er seinen Durst löschen kann. — Auch über den Kameeldorn finden sich nähere Angaben von Marloth, die dem Baume, wenn er entlaubt dasteht, den Habitus einer vielhundertjährigen Eiche zusprechen.

Neuere *Gummisorten aus dem Hinterland von Angra Pequena* beschrieb auch K. Dieterich[1]). Hiernach hat man dort wie im Capland und Transvaal seit einigen Jahren drei Sorten von Akazien angebaut: „Golden Wattle", „Black Wattle" und „Silver Wattle", von denen vor allem werthvolle Gerbrinden gewonnen werden. Einige davon liefern Klebgummi, von dem jetzt jährlich einige 100 Centner ausgeführt werden. 1. *Gummi „Tlach"*. Grosse und kleine, verschieden gefärbte, runde, rissige, fast durchsichtige Stücke. Die grössten wiegen durchschnittlich 10 g. In Wasser ist das Gummi im Verhältniss 1 : 10 löslich. Die Lösung ist von fadem, süssem Geschmack, wird durch Weingeist völlig ausgefällt, durch Bleiacetat wie durch Bleisubacetat getrübt und reducirt Fehling'sche Lösung nicht. Säurezahl des Gummis 19,6, Wassergehalt 12,3 %, Asche 2,74 %. Die Lösung 1 + 10 dreht um 1,1° nach rechts. Mucilago 1 + 2 ist hellbraun, etwas trübe und

1) Bericht der Pharm. Ges. VII 1898, Heft 3.

giebt mit Eisenchlorid eine Gallerte. 2. *Gummi „Amrad"*. Ungleichmässige, zerbröckelte, bis 12 g schwere Stücke. Lösung 1 + 10 fade süss, von sauerer Reaction. Durch Weingeist und obige Bleisalze nicht fällbar, Fehling'sche Lösung nicht reducirend. Drehung — 1,7°. Das Gummi besitzt die Säurezahl 22,4, Wasser 14,72 %, Asche 2,84 %. Mucilago trübe, roth, mit Eisenchlorid eine Gallerte gebend. 3. *Gummi „Auruar"*. Schöne, weisse, innen dunkelrothe Stücke. Die Lösung wird durch Weingeist getrübt, durch Bleisubacetat gefällt, durch Bleiacetat weder gefällt noch getrübt; sie reducirt Fehling'sche Lösung. Das Gummi zeigte die Säurezahl 11,2, Wassergehalt 12,96 %, Asche 3,04 %. Polarisation wegen zu dunkeler Färbung der Lösung nicht ausgeführt. Mucilago 1 + 2 stark gefärbt, nicht ganz klar, mit Eisenchlorid eine Gallerte gebend. Alle drei Sorten liefern gut klebendes Gummipapier, sie sind indessen vom medicinischen Standpunkt aus zu verwerfen, da sie den Anforderungen des Arzneibuches nicht ganz entsprechen und in chemischer Hinsicht mit arabischem oder Senegal-Gummi nicht identisch sind. Einer technischen Verwendung der Gummata steht indessen nichts im Wege.

Weitere Mittheilung über das Gummi von Angra Pequena brachte C. Hartwich[1]).

Ueber Gummiakacien in Angola, dem Nachbargebiete Deutsch-Südwestafrikas, brachte A. F. Moller[2]) werthvolle Nachrichten. Hiernach können dort als gummiliefernde Akacien folgende angesehen werden: 1. *Acacia horrida* Willd, der Doornbaum, mit 9—10 cm langen Dornen. Das bernsteinfarbene Gummi ist von guter Qualität. 2. *A. etbaica* Schweinf., ein 6—8 m hoher Baum, welcher gutes Gummi liefert. 3. *A. erubescens* Welw. Das Gummi gleicht fast völlig dem der ersten Art. 4. *A. albida* Del., „Cócóto', „Cócóto-ué", „Capollo", „Espinheiro", liefert helles bis dunkeles Gummi von geringem Werthe; es wird in den Productionsgebieten mit 40—80 Reis pro Kilo verkauft.

Während die Untersuchungen über das deutsch-südwestafrikanische Gummi noch nicht abgeschlossen sind, wird auch über ein *Gummi aus Deutsch-Ostafrika* berichtet. So wurde Volkens[3]) ein Muster eines Gummis übergeben, welches im Hinterlande von Kilwa in nahezu unerschöpflichen Mengen einer Akacienart entfliessen soll. Zwei kleine Knaben sammelten in 2 Stunden 20 kg. Die nach einem Einschnitt frisch austretende Masse, die bald bis Eigrösse heranwächst, ist zunächst weich, gelatinös, hellgrau, erst später wird sie von aussen nach innen härter und mehr oder minder dunkel getönt. Zertheilt man die noch weichen Stücke und trocknet sie an der Sonne, so erzielt man auf diese Weise ein fast weisses Product. Nach Aussage der Firma Brückner, Lampe u. Co. löst sich das Gummi schleimig, hat aber nur eine

1) Apoth-Ztg. 1898, 182. 183. 2) Tropenpflanzer 1898, No. 4.
3) Notizbl. Berl. bot. Gart. und Mus. 1898, No. 14.

ganz geringe Klebkraft und ist daher als eine sehr minderwerthige Waare zu bezeichnen, deren Verwendung durch ihr anhaftende Holztheile sehr erschwert wird. Auch von Thoms[1]) ist das Gummi untersucht worden. Er beschreibt es als grössere, hellgelb bis braun gefärbte Stücke, welche muscheligen Bruch zeigen und durchsichtig sind. Die grösseren Stücke besitzen beim Durchbrechen im Innern noch eine weiche Beschaffenheit; beim Liegen an der Luft werden sie jedoch schon nach wenigen Tagen hart und brüchig. Eine Durchschnittsprobe ergab einen Aschengehalt von 3,47 %. Eine Lösung des Gummis konnte Thoms selbst bei einem Verdünnungsgrade von 1 Theil Gummi in 4 Theilen Wasser nicht erzielen. Es hinterblieben gegen 20 % eines unlöslichen, in Wasser theilweise quellbaren Rückstandes, der an Alkohol eine kleine Menge harziger mit concentrirter Schwefelsäure sich rothfärbender Substanz ergab. Ist das Gummi somit für pharmaceutische Zwecke nicht brauchbar, so kann es möglicherweise in der Technik Verwendung finden.

Zur Prüfung von Gummi arabicum auf Gelatine zieht A. Gautier[2]) die bekannte Eigenschaft des Formaldehyds heran, den Leim in der Wärme unlöslich zu machen. Man löst das Gummi in Wasser und scheidet etwa unlösliche Theile durch Filtriren oder Decanthiren ab. Die Flüssigkeit wird bis zur Sirupdicke verdampft und dann ca. 1 cc käuflicher Formaldehyd hinzugefügt. Der Rückstand wird mit heissem Wasser aufgenommen, welches das unangegriffene Gummi, sowie die anderen löslichen Producte löst. Die Anwesenheit von Gelatine zeigt sich durch eine reichliche Abscheidung einer Masse von hornartigem Aussehen, gebildet aus unlöslicher Gelatine. Um deren Gewicht zu bestimmen, lässt man am besten die Flüssigkeit in einem länglichen Glase decanthiren. Nach 24 Stunden ist der Niederschlag vollständig abgesetzt, die klare oder leicht opalisirende Flüssigkeit wird decanthirt und die unlösliche und am besten zerriebene Gelatine mit kochendem Wasser gewaschen, bis alles Gummi und die dasselbe begleitenden Producte entfernt sind. Der Niederschlag wird schliesslich auf dem Wasserbade getrocknet und gewogen.

Ein Surrogat des Gummi arabicum wird nach National Druggist[3]) aus einer Mesembrianthemum-Art dargestellt. Die Frucht enthält neben Zucker und Calciumcarbonat ein in Wasser lösliches Gummi, welches grosse Klebkraft besitzen soll. Es wird durch Auspressen des Saftes hergestellt oder dadurch, dass man die Frucht in Scheiben schneidet und mit heissem Wasser behandelt. Der erstere Process giebt ein Präparat, welches auch die Nebenproducte der Pflanze enthält, während auf heissem Wege ein reineres Gummi erzielt wird. Durch Abdampfen der Lösung erhält man ein fettes Gummi.

1) Notizbl. Berl. bot. Gart. und Mus. 1898, No. 14.
2) Acad. d. Sc. in Paris d. Chem.-Ztg. 3) Vol. XXVIII 1898, No. 8.

Gewinnung von arabisches Gummi ersetzendem Pflanzengummi. Das Pflanzengummi soll aus dem Fruchtsafte der Zaserblume (Mesembrianthemum) gewonnen werden. Die Früchte dieser Pflanze enthalten neben geringen Mengen von Zucker und Calciumcarbonat einen Klebstoff. Letzterer kann durch Abpressen, Weichen, Zerreiben und Kochen der Früchte oder durch Lösen des Saftes in heissem Wasser gewonnen werden. Den erhaltenen Saft filtrirt man und erhält auf diese Weise einerseits ein reines Gummi, andererseits die Beimischungen, welche nochmals auf dieselbe Weise behandelt werden können, wobei man Gummilösung minderer Qualität bekommt. Will man festes Gummi in Stücken erzeugen, so muss der Saft durch Verdampfen auf den erforderlichen Verdunstungsgrad gebracht werden [1]).

Die Früchte von Pithecolobium Saman, welche bekanntlich als Substitut für *Fruct. Ceratoniae* angeboten wurden, sind neuerdings wieder nach London gebracht worden in der Hoffnung, irgend eine Verwendung zu finden. Es sind 6—10 Zoll lange, ca. 1 Zoll breite und $^1/_4$ Zoll dicke Hülsen, welche ein gutes Viehfutter darstellen sollen, aber nach Chem. and Drugg. [2]) medicinisch nicht verwendet werden können, obgleich die Hülsen verwandter Arten in Brasilien als Adstringentien in Gebrauch sind. Der Baum wird in Südamerika „Regenbaum" genannt, weil er den Boden, soweit er ihn beschattet, mit Feuchtigkeit besprengt, die wahrscheinlich von Cicaden herrührt, welche den Saft ausspritzen.

Moraceae.

Aus der Rinde des *Maulbeerbaumes* wird von G. Scott und Pasqualis eine neue Gespinnstfaser dargestellt, welche unter dem Namen *„Gelsolin"* in den Handel kommt. Dieselbe wurde von M. Tortelli in einer eingehenden Studie ausführend beschrieben [3]).

Unter dem Namen *Afrikanisches Mahagoni* kommen seit einer Reihe von Jahren in steigenden Quantitäten Hölzer aus verschiedenen Gebieten Westafrikas namentlich nach Hamburg, Liverpool und London. Als Stammpflanzen dieser Hölzer werden in der Ztschr. für trop. Landwirthschaft folgende angegeben: In Senegambien: *Khaya Senegalensis* Juss., eine Meliacee, in Kamerun, Gabun etc.; neben dieser Pflanze: *Chlorophora,* eine Moraceengattung, vielleicht auch die Meliacee *Carapa.* In Saô Thomé und Principe handelt es sich besonders um *Chlorophora tenuifolia* Ende., in Angola um *Chlorophora excelsa* Welw., *Chl. tandophragma angolensis* Welw. und *Khaya anthotheca* Welw. In portugiesisch Senegambien wächst wahrscheinlich *Khaya Senegalensis* Juss.

Assamkautschuk in Aegypten. Wie dem botanischen Garten

---

1) Russ. Priv. 450. R. Maestre-y-Olivares. (Chem.-Ztg. 1898, S. 218).
2) Chem. and Drugg. Vol. LI 1897, No. 34. 3) Annali del laboratorio delle Gabelle in Rom 1897, 59; Pharm. Centralh. 1898, 399.

in Kew mitgetheilt wird[1]), stehen in Aegypten sehr viele Pflanzen von *Ficus elastica* in Cultur, die als Stecklinge oder aus Samen gezogen werden und als Schattenbäume verwendet werden. Das Product ist ein guter Kautschuk. Die Cultur scheint daher in Aegypten aussichtsvoll zu sein.

Musaceae.

Ueber den *Manilahanf*, mit welchem jetzt englischerseits Culturversuche in Nordborneo angestellt werden, hat W. B. Pryer[2]) Mittheilungen gemacht. Danach liefern die Stämme aller Musaceen Fasern von grösserer oder geringerer Stärke, doch sind die der auf den Philippinen cultivirten *Musa textilis* die besten. Bei der wilden Pflanze, welche die Eingeborenen Saying grotei oder gerotei nennen, sind die Fasern so wenig zahlreich, dass man sie nicht verwendet. Die cultivirte wird Saying lanut genannt, wobei man verschiedene Varietäten, z. B. Lanut pula (rothe Lanut), unterscheidet. Saying ist der Name für alle Bananen. Musa textilis steht im Habitus der bekannten Musa paradisiaca nahe, doch sind die Blätter schmaler und weniger zugespitzt, heller oder mehr seegrün, die Stämme dunkel gelbgrün mit breiten unregelmässigen schmutziggrünen Streifen. Die Pflanze gedeiht in trockenen Klimaten nicht und ist selbst auf den Philippinen nur der östliche Theil zur Cultur geeignet. Der Stamm der Manilahanfpflanze besteht aus den übereinander liegenden Schichten der Blattstiele, an deren Aussenseite grade unter der Oberfläche die Hanffasern sich befinden. Ein Stamm wiegt 50 bis 80 Pfund. Ein Mann soll im Tage 50 Pfd. Hanffasern fertigstellen können.

Ueber Bananencultur auf S. Thomé brachte A. F. Moller[3]) wichtige und interessante Mittheilungen.

Myristicaceae.

In der Zeitschrift des Botanischen Gartens von Buitenzorg beschrieb J. C. Costerus[4]) *doppelte Muskatnüsse* als Monstrosität der Nuces moschatae. Die Samen hängen nur schwach zusammen, sind aber an der Berührungsfläche stark abgeplattet; jeder besitzt seinen eigenen Arillus. Die Kenntniss dieser Monstrositäten ist nicht neu. Nicht allein hat Miquel schon in seiner Flora Batavia darauf hingewiesen, dass zweisamige Früchte vorkommen und dass mitunter bei Myristica fragrans statt des einfachen ein doppeltes Ovarium vorkomme; auch im Herbarium Amboinense wird schon darauf aufmerksam gemacht, ja die darin befindlichen Angaben deuten darauf hin, dass die fragliche Monstrosität nicht so selten ist, wie man jetzt meist annimmt.

---

1) Kew Bullet. 1897, No. 132. 2) ebenda, 1898, No. 133—134 p. 15. 3) Tropenpflanzer II 1898, No. 6. 4) Annales du jardin bot. de B. Vol. 15 p. 41.

Den Gehalt des Macis an fettem Oel haben Schimmel u. Co[1]) zu etwa 8 % ermittelt. In 100 Gewichtsth. des gewöhnlichen sogen. fetten Macisöles von schwach saurer Reaction wurden als thatsächlich fettes Oel ermittelt 68,8 %, während 6,3 % Alkohol gefunden wurden, den Rest kann man als ätherisches Oel ansehen. Da nun im Verhältniss aus 100 kg Macisblüthen 12 kg fettes Oel gewonnen wurden, so ergiebt sich nach diesen Ermittlungen ein thatsächlicher Gehalt von 8,25 % fettem Oel, dessen Erstarrungspunkt bei etwa 11° C. lag. In der Litteratur findet man zwar erwähnt, dass Macisblüthen fettes Oel enthalten, eine Feststellung des thatsächlichen Gehaltes an demselben scheint aber bisher nicht vorgenommen worden zu sein.

Myrtaceae.

Eugenia Jambolana ist eine Droge, welche mit ungewöhnlich günstigen Resultaten von indischen Aerzten angewendet wird. Sie kommt nach Normen S. Rudolf[2]) in allen Theilen Indiens vor und ist ein schöner Baum mit kleinen, schwarzen Früchten. In Gärten cultivirt man drei Varietäten, „Phalenda", mit pflaumengrossen, aussen schwarzen Früchten mit violettem Fleisch, „Jemum" mit Früchten von olivenartigem Aussehen und „Kut jamni" mit kleinen Früchten, die nur wenig und säuerliches Fruchtfleisch besitzen. Alle diese Früchte sind wohlschmeckend, wogegen die Früchte der in der Wildnis vorkommenden Bäume klein und schwarz sind, schlehenartig schmecken. Als medicinisch am wirksamsten werden die Samen von „Kut jamni" betrachtet. Dieselben sind ca. ½ Zoll lang und haben einen Viertelzoll im Durchmesser. Die Blätter sind gross, grün, aromatisch; die Rinde ist dick, grau, innen weich, faserig; sie wird ihrer adstringirenden Eigenschaften wegen bei Husten, Diarrhöe und Dysenterie angewendet, scheint aber keine medicinischen Eigenschaften zu besitzen. Die einheimischen Aerzte halten die Früchte für das beste Mittel bei Diabetes und sind davon überzeugt, dass der Genuss der Samen (frisch oder als trockenes Pulver) die Zuckerproduction verhindert, ohne dass man nöthig hätte, die Diät zu beschränken. Auf experimentellem Wege ist dieses Factum von Balfour und Wodhead bewiesen worden, indem sie einem Gemische von Stärke und Diastase Zucker zusetzten. Die Wirksamkeit wird auch vom Verfasser bestätigt.

Die wesentlichen Bestandtheile der Granatäpfel, soweit sie practisches Interesse, besonders für die Südweinfabrikation besitzen, sind nach Bornträger und Paris[3]) die Samen und der Saft der Früchte. Das mittlere Gewicht der Granatäpfel schwankt zwischen 189 und 380 g, 1 kg der Früchte enthielt an Schalen und Mark 284—418 g, an Kernen 582—716 g und gaben an Saft 371—613 g. Die grossen Abweichungen hängen z. Th. von

1) Bericht von Sch. u. Co., Herbst 1898. 2) Bull. of Pharm. 1897, No. 1. 3) Ztschr. f. Unters. d. Nahrungsm. u. s. w. 1898, 3.

dem ungleichen Reifezustand der Früchte ab. Die Samen enthielten 35,02 % Wasser, 1,54 % Asche, 6,85 % Fett, 12,64 % Stärke, 9,38 % Eiweiss und 22,41 % Rohfaser. Der Saft von 6 Mustern verschiedener Herkunft zeigte folgende Zusammensetzung (berechnet auf Gramm in 100 cc): Gesammtsäure 0,37—3,04, Gesammtextract 15,04, Asche 0,28, Citronensäure 0,46—3,60, Apfelsäure 0,08—0,11, reduc. Zucker 7,81—13,69, Eiweiss 1,04, Polarisation (Winkelgrade) 5°03′—6°35′. Die reifen Aepfel enthalten viel weniger freie Säure als die unreifen, in beiden fehlt die Saccharose. Die Verf. haben auch Granatäpfelwein analysirt, bezüglich dessen auf die Originalarbeit verwiesen werden muss.

Die *Rinde der Früchte von Punica granatum* ist von Trimble[1]) untersucht worden. Der wichtigste Bestandtheil ist der gelbe Farbstoff und der Gerbstoff. Ersterer findet bei der Bereitung des gelben Marokko-Leders Verwendung, der Gerbstoff wird zur Bereitung des Leders fast in allen Ländern gebraucht, wo die Früchte vorkommen. Die frische Rinde einiger spanischer Granaten, welche auf dem Markt in Philadelphia vorkommen, gab bei der Untersuchung folgende Resultate: Feuchtigkeit 56,66 %, Asche (in der absolut trockenen Substanz) 3,92 %, Gerbstoff 28,38 %. Zur Untersuchung des Gerbstoffs wurde dieser der Rinde durch Aceton entzogen und auf die gewöhnliche Weise gereinigt. Er gab mit Eisensalzen blauschwarze Fällung, mit Bromwasser kein Präcipitat, mit Calciumhydrat einen gelblichen, später braun werdenden Niederschlag. Diese Reactionen gleichen der der Gallusgerbsäure, mit welcher Säure auch die Verbrennungsresultate übereinstimmen. Der Gerbstoff der Wurzelrinde, welcher im Jahre 1894 durch Culley untersucht wurde, ist mit diesem Gerbstoff ebenfalls identisch.

Eucalyptus-Oel ist neuerdings mehrfach zum Gegenstande von Untersuchungen gemacht worden. So erwähnt Parry[2]), dass er auf seinen vorjährigen Reisen in West-Australien überrascht war, welchen intensiven Geruch die zerquetschten Eucalyptusblätter ausströmten. Er erhielt ein Muster des Oels von *Eucalyptus toxophleba,* des „York gum"-Baumes, eines bis 100 Fuss hohen, schlanken Baumes mit einem an der Basis bis 3 Fuss Durchmesser besitzenden Stamme mit rauher, dunkler Rinde und sehr hartem Holze. Das Oel riecht unangenehm und reizt zum Husten; spec. Gew. bei 50° 0,882, es dreht im 100 mm-Rohre um 5° nach rechts. Beim Fractioniren ergab sich der Siedepunkt zu 160°; der Rückstand betrug 8 %. Mit Phosphorsäure wurde das Oel sirupartig. Das Oel enthielt ca. 15—20 % Cineol, ausserdem wurden noch Phellandren nnd verschiedene Aldehyde und Ketone aufgefunden, die der geringen Menge des zur Verfügung stehenden Oels wegen nicht näher charakterisirt werden konnten.

---

1) Amer. Journ. of Pharm. Vol. 69 1897, No. 12.
2) Pharm. Journ. Ser. 4. 1898, No. 1468.

Ueber das ätherische Oel von *Eucalyptus punctata* der in Neusüdwales Eucalyptus globulus vertritt, berichteten Baker und Smith[1]). Die Blätter von Mai und Juni geben bei der Destillation ein Oel, welches in der ersten Fraction 55 und in der zweiten 62,6 % Eucalyptol enthält. Das rohe Oel enthält Aldehyde, darunter Cuminaldehyd in kleinen Mengen. Phellandren ist nicht vorhanden. Mit Nitriten färbt sich das Oel smaragdgrün, was Oel von Eucalyptus globulus nicht thut.

Die Eucalyptusöle des Handels kommen neuerdings häufig in vollkommen eucalyptolfreiem Zustande vor. Der Eucalyptolgehalt bedingt bekanntlich den medicinischen Werth der Oele, während eucalyptolfreie zur Seifenfabrikation und anderen technischen Zwecken immerhin noch verwandt werden können. Oele des Handels hat Ockenden[2]) neuerdings untersucht und zwar mit folgenden Resultaten:

No.	Spec. Gew. 15°	Drehung im 100mm Rohre	Eucalyptol %	Phellandren
1	0,9181	— 9,18	46,4	fehlt
2	0,8762	—46,60	fehlt	vorhanden
3	0,8839	—33,1	Spur	vorhanden
4	0,8930	—26,14	Spur	vorhanden
5	0,9187	— 5,14	47,6	fehlt
6	0,8941	—60,50	fehlt	vorhanden
7	0,8771	—44,7	Spur	vorhanden
8	0,9281	— 1,56	58,6	fehlt
9	0,8998	—30,3	Spur	vorhanden
10	0,8997	—41,34	Spur	vorhanden

Gutes Oel soll mindestens 45—50 % Eucalyptol, ein spec. Gew. von 0,910—0,930 besitzen, optisch möglichst inactiv sein und kein Phellandren enthalten.

Ueber das Oel der Paradiesnüsse; von G. de Negri[3]). Die Paradiesnüsse, von Lecythis zabucajo, Aubl, einer Myrtaceae, die in den Wäldern von Brasilien und Guajana vorkommt, enthalten essbare Kerne, welche den Paranüssen von Bertholletia excelsa ähnlich schmecken. Sie liefern bei der Extraction mit Ligroin 50—51 % eines klaren, blanken, fast farblosen oder schwach gelblich gefärbten Oeles, das einen faden Geschmack hat und leicht ranzig wird, jedoch langsamer als das der Paranüsse. Es beginnt schon bei 12° zu erstarren und wird bei 8° vollständig fest. Es löst sich in Aether, Chloroform und Benzin, ist kalt in Alkohol und Essigsäure unlöslich, löst sich jedoch in einem gleichen Volumen der heissen Säure. In heissem Wasser ist es kaum löslich. Die Constanten des Oeles sind folgende: Spec. Gew. 0,895, Erstarrungspunkt 4°, Schmelzpunkt der Fettsäuren 37,6°, Erstarrungspunkt der Fettsäuren 28,5°, Verseifungszahl des Oeles 173,63, Jodzahl 71,64, Jodzahl der Fettsäuren 72,33, Säurezahl

1) Journ. of the R. Soc. of N. S. Wales 1898, 360.
2) Chem. and Drugg. 1898, No. 982. 3) Chem.-Ztg. 1898, 761.

(als Oelsäure) 3,19, Acetylzahl 44,08, Refractometerzahl (Zeiss-Wollny) bei 15° = 61,3—61,5.

Unter dem Namen *Gomenol* ist im Handel das ätherische Oel von *Melaleuca viridiflora*, einer auf Neucaledonien in der Nähe von „Gomen“ wachsenden Myrtacee, eingeführt. Dieses Oel soll 66 % Cineol, ein Terpen, etwas Terpineol und Spuren von Essigsäure-, Buttersäure- und Baldriansäureester enthalten und frei von giftigen Aldehyden sein. Gegen Lungentuberculose und Erkrankung der übrigen Athmungsorgane hat man das Gomenol zu je 0,25 g in Kapseln (täglich 4—10 Stück) mit angeblich guten Erfolgen gereicht. Ebenso wirksam soll sich das Mittel bei Rheumatismus und Nervenschmerzen, und als 2 %ige Einspritzung bei Blasenentzündung erwiesen haben [1]).

Nepenthaceae.

Die proteolytischen Fermente von Nepenthes sind von S. H. Vines [2]) untersucht worden. Er beschäftigte sich vorzugsweise mit Nepenthes mastersiana und fand, dass das flüssige Secret in den Kannen dieser Pflanze seine verdauende Fähigkeit der Gegenwart eines proteolytischen Enzyms und einer Säure verdanke, also nicht allein der Gegenwart von Bacterien. Die Flüssigkeit verdaut Fibrin bei Gegenwart von 1 % Cyanwasserstoffsäure. Ein activer Glycerinauszug kann aus dem Gewebe der Kannen hergestellt werden. Das Enzym gehört zur peptischen Gruppe und wirkt offenbar tryptisch. Das Proteid-Product der Verdauung scheint nicht Pepton sondern Deuteroalbumose zu sein. Eine Eigenthümlichkeit des Enzyms ist seine grosse Beständigkeit. Es ist antiseptisch und zersetzt sich nicht.

Oleaceae.

Lignum Muirae-Puamae. Diese durch H. Kleesattel eingehender beschriebene und als Liriosma ovata Miers angesprochene brasilianische Droge wurde in den letzten Jahren mehrfach begehrt. Die Droge steht in Brasilien als Aphrodisiacum in hohem Ansehen und soll sich nach den Versuchen von Goll thatsächlich bewähren. Nach Goll ist Muira-Puama ein mildes Tonicum, das auf Gehirn und Rückenmark anregend wirkt, ohne zu schaden [3]).

Die Extraction des Olivenöles wurde im Year Book U. S. Dep. Agricult. [4]) beschrieben. Hiernach wird in Kalifornien das Fruchtmus auf zwei verschiedene Arten für die Presse vorbereitet; die eine besteht darin, dass man die Frucht sammt Kern zerquetscht, bei der anderen wird nur das Fruchtfleisch zerkleinert. Die Pressen sind von allen möglichen Formen. Das in den Mühlen bereitete Fruchtmus kommt zu der Presse in Säcken, welche in

1) Bull. gén. de Thérapeutique 1898, 136.
2) Annales of Botany; Pharm. Journ. 1898, No. 1452.
3) Handelsbericht von Caesar u. Loretz, Sept. 1898.
4) The Brit. and Colon. Drugg. XXXII 1897, No. 26.

Frankreich aus feinem Fasergras, in Italien und Spanien aus gröberem Material und loser gewebt sind. Auf den Boden der Presse kommt ein hölzerner Lattenrost, darauf eine kreisrunde perforirte eiserne Platte und auf diese der Pressack. Auf den ersten Sack legt man eine zweite Eisenplatte, darauf Holzstäbe und auf diese einen zweiten Presssack u. s. f. bis 6—8 Säcke aufliegen. Die erste Pressung geschieht unter gelindem Druck und liefert das „Jungfernöl". Wenn das Oel nach der ersten Pressung aufgehört hat zu fliessen, bringt man das Mus noch einmal in die Mühle und presst dann von neuem, bisweilen unter Zusatz von Wasser. Endlich findet noch eine dritte Pressung mit heissem Wasser statt. Das Oel lässt man nun in Gefässen aus Weissblech oder Holz stehen, wobei sich die wässerigen Bestandtheile am Boden abscheiden, und reinigt es dann durch Filtration. Das ohne Filtration durch blosses Absetzenlassen geklärte Oel ist von feinerem Geschmack, als filtrirtes Oel. Bei der Fabrikation ist die peinlichste Sauberkeit nöthig, da das Oel begierig allerhand Gerüche aufnimmt; auch muss die Darstellung bei gleichmässiger Temperatur und unter möglichem Abschluss des Oeles vom Licht vorgenommen werden. Ein besonderes Schwergewicht ist darauf zu legen, dass der richtige Zeitpunkt des Einerntens der Früchte getroffen wird.

Onagraceae.

Einen Vergiftungsfall in Folge des Genusses von Epilobium hirsutum beschrieb das British Medical Journal 1897, No. 1916.

Orchidaceae.

In einer botanischen Studie über die Gattung *Vanilla* erwähnte Rusby [1]), dass die Schoten einer in den Anden wachsenden Orchidee aus der Gattung Sobralia bei der Reife einen entschiedenen Vanillegeruch haben. Bekanntlich ist ein solcher in exquisiter Weise auch den Blumen der in Deutschland wachsenden Gymnadenia conopea und noch mehr Gymnadenia odoratissima eigen. Dass die auch in New-York bekannte Hautkrankheit der Vanillepacker, wie Rusby annimmt, von den Calciumoxalatkrystallen herrührt, scheint sehr zweifelhaft.

Eine gute mikroskopische Beschreibung der *Vanille* gab Smith Ely Jeliffe [2]), wobei er auch der Erkennung der zum Ersatze der nadelförmigen und gewöhnlich senkrecht zur Oberfläche der Frucht stehenden Vanillinkrystalle betrügerischerweise angegebenen abgeplatteten rhomboidalen Benzoësäurekrystalle gedenkt. Von ihm untersuchte schimmelige Vanille zeigte von Schimmelpilzen Aspergillus repens und Mucor circinelloides.

Ueber die im nordamerikanischen Handel vorkommenden Vanillesorten giebt A. Henning [3]) Notizen, wonach von 1884 bis 1893 die Einfuhr von 74643 Pfd. auf 249247 Pfd. stieg und

---

1) Journ. of Pharmakol. 1898, 29. 2) ebenda, 84. 3) ebenda, 51.

seitdem wieder auf 156 090 Pfd. heruntergegangen ist. Die Abnahme rührt davon her, dass im Jahre 1893 ein heftiger Schneesturm und Frost grosse Verheerungen im mexikanischen Vanilledistrict anrichtete. Der Import aus Mexiko betrug 1873 nahezu das Fünffache der 1897 eingeführten Quantität. Die aus Tahiti eingeführte Vanille besitzt wie die sog. südamerikanischen Vanillons und die mexikanische Pompona Heliotropgeruch und dient ausschliesslich zu Parfümeriezwecken. Die Qualität der mexikanischen Vanille ist sehr heruntergegangen, so dass die beste Bourbonvanille entschieden über der mexikanischen steht. Uebrigens ist der Gebrauch von künstlichem Vanillin in den Vereinigten Staaten sehr gross und in constanter Zunahme begriffen.

Studien über die Vanille; von W. Busse [1]).

Die Vanillecultur auf den Seychellen befindet sich, wie aus einem zusammenfassenden Referat im Kew Bulletin [2]) hervorgeht, augenblicklich in einer sehr günstigen Verfassung. Dem amtlichen Bericht zufolge betrug die Ernte im Jahre 1896 63000 engl. Pfund im Werthe von 936000 Rs. Dieses günstige Resultat hat Anlass zu neuen Anpflanzungen gegeben, die voraussichtlich noch weiter vergrössert werden. Die Cultur geschieht nach amerikanischem System, d. h. man lässt die Vanille an Bäumen emporranken, was dem alten System des Spalierbaues gegenüber als ein Fortschritt bezeichnet wird. Nach der in dem Artikel aufgestellten Rentabilitätsberechnung ist Vanille diejenige Cultur, die die besten Erträge abwirft. Ein Muster von Seychellen-Vanille wurde von Meyjes beurtheilt. Es stellte ungewöhnlich schöne und grosse Schoten dar, die aufs höchste bewerthet werden konnten. Es wird den Producenten der Rath gegeben, die Vanille in Bündel von gleichmässig langen Schoten zusammenzubinden.

Zur Zubereitung der Vanille wurde in „Teysmannia" [3]) eine einfache und bewährte Methode angegeben: Keine Vanilleschote darf gepflückt werden, wenn die Spitze noch nicht schwarz ist. Sollte beim Trocknen die Spitze anfangen sich zu spalten, so legt man dort einfach einen dünnen Draht herum, dann geht die Spaltung nicht weiter. Die so reif als möglich abgepflückten Früchte werden auf einem flachen Korbe ausgebreitet und einen Tag in die Morgensonne gelegt. Dann kommen sie in Flanellsäcke. Das etwa $^3/_4$ Ellen breite Flanell wird hierzu derart in Abständen von 3 cm gefaltet, dass eine Anzahl kleiner, aneinanderhaftender Säcke entsteht, in welche man die Vanillefrüchte bringt. Diese werden dann so lange im Winde getrocknet, bis sie gut schwarz aussehen, alsdann herausgenommen, gebündelt, in Flanell gewickelt und weiter im Schatten getrocknet, bis sie ganz runzelig sind. Dann werden die Früchte zu je 100 in Bündel gebunden und in zugekorkten Flaschen aufbewahrt. Von besonderer Wichtigkeit ist es, den richtigen Reifegrad nicht zu verfehlen.

1) Apoth.-Ztg. 1898, 894. 2) Kew Bull. 1898, 136/137.
3) d. Tropenpflanzer II, 1898, No. 11.

Palmae.

Palmöl und Palmkerne aus den deutschen westafrikanischen Kolonien bilden nach Tropenpflanzer [1]) bis heute die bedeutendsten Ausfuhrartikel aus Kamerun und Togo. Es wurden ausgeführt: Palmöl im Jahre 1896 4202620 Liter im Werthe von 1184467 Mk., Palmkerne 13400 Tonnen im Werthe von 2460210 Mk. Verwendet wird das Palmöl zur Fabrikation von Waschseifen und Stearinkerzen, Palmkernöl, das durch Auspressen der Palmkerne gewonnene Product, zur Herstellung von Kernseifen. Die Rückstände der ausgepressten Palmkerne, die „Palmkuchen", bilden ein geschätztes Futtermittel für Milch- und Mastvieh. Sie sind eines der wenigen Futtermittel, die die Qualität der Milch, vorzugsweise in Bezug auf das Butterfett, günstig beeinflussen.

Die Nutzgewächse der südlichen Salomon-Inseln wurden in einem Artikel des Kew-Bulletins [2]) besprochen. Hiernach kommen folgende Waaren für die Ausfuhr der Inseln in Betracht: Copra (Kokosnussfleisch), hier eine mit Rauch getrocknete, aber ziemlich ölreiche Sorte. Es wird das Trocknen an der Sonne angestrebt. Auf den Inseln schneidet man die Nüsse in zwei Theile und räuchert sie über einem Feuer, worauf die Kerne von der Schale abgelöst und auf Schnüre gereiht werden. — Elfenbein-Nüsse, die Früchte von Metroxylon Amicarum, einer Palme, welche nur auf den Salomon-Inseln vorkommt. Sie dienen als „vegetabilisches Elfenbein" zur Herstellung von kleinen Gegenständen. — Kautschuk wird von Ficus-Arten gewonnen. — Sago wird von derselben Palme, die das vegetabilische Elfenbein liefert, in beträchtlichen Mengen gewonnen. Die Eingeborenen verstehen die Gewinnung und Verarbeitung des Sagos auf manchen der Inseln vortrefflich. Die Flora der Salomon-Inseln ist wegen der Nähe unserer Schutzgebiete im Stillen Ocean für uns von nicht unerheblichem Interesse.

Papaveraceae.

Argemone mexicana L. Diese Pflanze bildet in Brasilien den einzigen Repräsentanten der Familie der Papaveraceen. Sie wird bis 80 cm hoch, besitzt grosse, goldgelbe Blüthen und distelähnliche Blätter — deshalb auch „Cardo amarello" (gelbe Distel) genannt. Die anfangs hellgrünen, stechapfelähnlichen Kapseln werden im Frühjahre beim Reifen der Samen dunkelbraun. Obgleich die Pflanze ein beliebtes Volksheilmittel ist, so findet sie von den Aerzten keine Anwendung. Charbonnier in Paris will in den Blättern und Samen Morphin nachgewiesen haben, welches jedoch von Th. Peckolt [3]) in der ganzen Pflanze nicht aufgefunden werden konnte. Es gaben die sauren Auszüge mit Ammoniak und auch mit Kalium- oder Natriumcarbonat keinen Niederschlag, schliesslich wurden aber beim Ausschütteln mit Aether

1) Tropenpflanzer 1898, No. 5. 2) Kew Bull. 1897, No. 132.
3) Ber. d. Deutsch. pharm. Ges. 1898, 286.

Krystalle erhalten, die Peckolt als Argemonin bezeichnet. Dasselbe bildet kleine, farblose, geruchlose und bitter schmeckende Krystallschuppen, die von Schwefelsäure blutroth gefärbt und dann mit röthlicher Farbe gelöst werden. Fügt man zu dieser Lösung einen Kaliumdichromatkrystall, so färbt sich dieselbe grün. Die Morphinreactionen fielen ergebnisslos aus. Ausserdem enthält die Pflanze eine guttaperchaähnliche, elastische Substanz (0,75 %), ein geruchloses, dunkelbraunes, dickflüssiges, fettes Oel (0,77 %) von unangenehmem, stark kratzendem Geschmacke, eine geruchlose, dunkelgrüne, knetbare Harzsäure (0,55 %), endlich noch 2,97 % Extractivstoff und 2,76 % Kaliumchlorid; Gerbsäure fehlte.

Geschichtliche und botanische Mittheilungen über Papaver somniferum; von C. Hartwich [1]).

Das Opium als Genussmittel; von C. Hartwich [2]).

Erkennung gefälschten Opiums mittelst Röntgenstrahlen; von A. Tschirch [3]). In Opium konnte Verf. bei der Durchleuchtung mittelst Röntgenstrahlen eine Fälschung mit Bleikugeln nachweisen, und zwar enthielten die einen Stücke je eine grosse Bleikugel, die anderen zahlreiche kleine Kugeln.

Zum *Nachweis von Stärke im Opium* hat Fromme folgendes Verfahren angegeben: Eine Probe des getrockneten und grob gepulverten Opiums wird mit Wasser verrieben, auf ein Filter gespült, dann nacheinander mit Wasser, verdünntem, concentrirtem Alkohol, Aetherweingeist und Aether ausgewaschen, darauf ein Pröbchen auf dem Objectglase mit Wasser und etwas Jodlösung verrührt und unterm Mikroskop beobachtet [4]).

Ueber das Vorkommen von Stärke im Opium äusserte sich W. Kathe [5]) dahin, dass ein Stärkezusatz nicht ohne Weiteres zu beanstanden sei, da dieser in seiner Wirkung auf den Organismus vollkommen indifferente Stoff das geeignetste Material sei, um ein sehr morphinreiches Opium auf den vom D. A.-B. geforderten Gehalt einzustellen.

Gehe & Co. [6]) haben ihre *Prüfungen des Opiums auf Stärkemehlgehalt* fortgesetzt und dabei festgestellt, dass es zeitweise schwierig ist, stärkemehlfreies Opium zu beschaffen. Während bei einem Theile der Handelswaare ein absichtlicher Zusatz zweifellos ist, existiren andererseits Sorten mit hohem Morphingehalte — bis 13,9 % —, die trotzdem Stärkemehl enthalten. In diesem Falle ist man veranlasst, weniger an eine absichtliche Verfälschung als vielmehr an eine veränderte Gewinnungsmethode zu denken. Möglicherweise tauchen die Sammler, um das Ankleben der Masse an den Händen zu verhüten, diese in Mehl. Die manipulirten

1) Naturforschervers. 1898 Düsseldorf; Apoth.-Ztg. 1898; Pharm. Ztg. 1898, 689. 2) Neujahrsblatt der Naturforschenden Ges. in Zürich 1898.
3) Schweiz. Wochschr. f. Chem. u. Pharm. 1898, S. 219.
4) Handelsbericht von Caesar und Loretz 1898, Sept., 726.
5) Pharm. Ztg. 1898, No. 15. 6) Handelsbericht von Gehe u. Co. 1898, August.

Sorten sind schon an dem extractartigen, thränenlosen, dunklen Bruche kenntlich. Einer Verfälschung mit Strontiumsulfat, die man von anderer Seite meldete, sind Gehe & Co. bislang nicht begegnet. Die von Gehe & Co. bereits im Aprilberichte 1897 erwähnte Fabrikation von Ausschussopium ist nicht auf Smyrna beschränkt, sondern dieselbe wird auch in Constantinopel geübt. Solche Sorten heissen in London „Puddings".

Zur Morphinbestimmung im Opium. Montemartini und Trasciatti veröffentlichten im vorigen Jahre [1]) ein Verfahren zur Bestimmung des Morphins im Opium, welches im wesentlichen darin besteht, dass man das Opium mit Kochsalzlösung macerirt, filtrirt, das Verfahren wiederholt, die Auszüge eindampft, den Rückstand trocknet, mit absolutem Alkohol auszieht, die Auszüge eindampft, den Rückstand mit ammoniakalischem Wasser übergiesst, auf einem Filter sammelt und erst mit Wasser, dann, nach dem Trocknen, mit Chloroform wäscht und wägt. Wie nun Thoms [2]) mittheilte, wird bei dieser Methode zu wenig Morphin gefunden. Aus diesem Grunde, sowie wegen ihrer umständlichen und zeitraubenden Ausführung hält Thoms die Methode für nicht empfehlenswerth, wogegen er die „elegante, gut ausführbare und hinlänglich brauchbare Resultate liefernde Morphinbestimmungsmethode des Deutschen Arzneibuches" in den Vordergrund stellt.

Die Methode von Montemartini und Trasciatti wurde auch von K. Dieterich [3]) einer Kritik unterworfen. Hiernach giebt diese Methode untereinander sehr schlecht übereinstimmende und ausserdem zu hohe Resultate, ist zu langwierig und zu kostspielig.

Zur titrimetrischen Gehaltsbestimmung von Opium verfährt man auf Grund der Untersuchungen von Gordin und Prescott [4]) wie folgt: Man wägt 1 g fein gepulvertes Opium in eine Reibschale, die so tief sein muss, dass sie bedeckt werden kann, ohne dass das Pistill herausgenommen zu werden braucht (es genügt im Nothfalle auch eine tiefe Deckelkruke) und verreibt dasselbe mit 2—3 cc nachstehender Ammoniaklösung zu einer Pasta: 5 cc Liquor. ammon. cst., 5 cc Alkohol, 10 cc Chloroform, 20 cc Aether. Dann bedeckt man die Schaale und lässt sie unter öfterem sanften Umschwenken etwa 3 Stunden stehen. Darauf wird die Masse mit 15 g gut getrocknetem feingepulverten Kochsalz gemischt und die geöffnete Schaale 2—3 Stunden bei 30—35° bei Seite gestellt und schliesslich in einem Exsiccator über Schwefelsäure (am besten in einem Vacuumexsiccator) die Masse noch vollkommen ausgetrocknet, was innerhalb 12 Stunden meist geschehen ist. Der Inhalt der Schaale wird dann in einen kleinen Percolationsapparat aus Glas gebracht (etwa 1,3 cm innere Weite und 22 cm Höhe),

---

1) Gazetta chimica 1897, Oktoberheft; Pharm. Centralh. 1898, 77.
2) Bericht d. D. pharm. Ges. 1898, Heft 4. 3) ebenda VIII, 1898, Heft 5. 4) Pharm. Archives 1898, 6, in diesem Bericht unter Morphin (Alkaloïde); Pharm. Ztg. 1898, S. 552.

die Schaale mit getrocknetem Kochsalz vollkommen ausgerieben und auch dieses in den Percolator gegeben. Darauf percolirt man mit Benzol, bis das Ablaufende farblos erscheint und bis der Verdampfungsrückstand zweier Tropfen nach dem Aufnehmen mit 4 oder 5 Tropfen angesäuerten Wassers mit Wagner's Reagens keine Trübung erkennen lässt (d. h. bis alle anderen Alkaloïde ausser Morphin beseitigt sind). Dann setzt man eine andere Schaale unter und percolirt mit reinem Aceton bis zur vollständigen Erschöpfung des Opiums (mittelst angesäuerten Wassers und Wagner's Reagens wie vorher zu prüfen). Hierzu genügen meist etwa 200 cc Aceton. Das Aceton wird nun bei einer 45° nicht übersteigenden Temperatur verdampft, der erkaltete Rückstand mit frischem Kalkwasser aufgenommen, die unfiltrirte Flüssigkeit in einen 100 cc Messcylinder gefüllt, die Schaale 3—4 Mal mit Kalkwasser nachgewaschen und schliesslich bis zu 110 cc aufgefüllt. Darauf wird der Cylinder sorgfältig verschlossen und $^1/_2$ Stunde lang gut geschüttelt. Man filtrirt nun genau 50 cc in einen anderen mit Glasstöpsel versehenen Messcylinder, fügt verdünnte Salzsäure grade bis zur sauren Reaction hinzu und lässt dann unter sanftem Schwenken des Cylinders langsam 25 cc $^1/_{10}$-Normaljodlösung zufliessen. Dann lässt man bis zu einem beliebigen Volumen Wasser zufliessen, schüttelt etwa 20 Minuten kräftig durch und lässt 1 bis 2 Minuten ruhig stehen, wobei die überstehende Flüssigkeit vollkommen klar und durchsichtig erscheint. Darauf wird die Hälfte derselben abfiltrirt, der Jodüberschuss darin mit $^1/_{10}$-Thiosulfat und Stärkelösung zurücktitrirt und die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Jodlösung mit 1,89586 ($= 0{,}0094793 \times 2 \times 100$) multiplicirt. Das Product ist dann gleich dem Procentgehalt des Opiums an Morphin.

Papilionaceae.

Auf eine australische Leguminose, die möglicherweise Verwendung finden könnte, wies Bosisto[1]) hin. Es ist dies *Daviesia latifolia* F. v. Müller, der „wilde Hopfenbusch", wie sie genannt wird, nicht weil sie etwa im Habitus Aehnlichkeit mit Humulus Lupulus hätte, sondern weil sie den bitteren Hopfengeschmack repräsentirt. Es ist ein 2—3 Fuss hoher Strauch, vom Grunde bis zur Spitze mit hellgrünen, 1—3 Zoll langen, stark geaderten Blättern, die an einem $^1/_2$ Zoll langen Blattstiele sitzen, bedeckt und mit achselständigen, einzeln stehenden, vielblumigen Blüthenstielen. Die Blüthen sind sehr klein, aussen hellgoldgelb, im Inneren dunkelpurpurfarben. Die Schoten sind dreieckig und enthalten 1—2 bohnenförmige, sehr kleine, purpur und braun gefleckte Samen. Die ganze Pflanze ist bitter, am meisten Blüthen und Blätter. Sie wächst häufig auf leichtem lehmigen und sandigen Boden am Fusse der Dandenongberge, etwa 20 Meilen von Melbourne, und geht weiter bis zu den hügeligen Districten von

1) Pharm. Journ. 1898, 187.

Gippsland. Sie kommt auch in Tasmanien und Neusüdwales vor, aber nicht in Südaustralien und Queensland. Bosisto will aus den Blättern ein stark bitteres, stickstofffreies, glykosidisches krystallisirendes Princip und ein ebenfalls bitter schmeckendes Oleoresin erhalten haben. Die krystallinische Substanz ist neutral, in heissem Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus in feinen weissen Nadeln, die bei 100—120° ihr Krystallwasser verlieren. Sie lösen sich in Chloroform, leicht in verdünntem Alkohol, nicht in Aether. Der Schmelzpunkt liegt bei 146°. Von den Eingeborenen wird der wilde Hopfenbusch bei typhösen Fiebern angewendet. Man benutzt einen Aufguss der Blätter.

Ein neues tropisches Fischgift, *Neku* oder *Tienghi hudu* (Stückholz) genannt, wurde von Pool[1]) beschrieben. Es ist der Stengel einer in Surinam heimischen Liane aus der Familie der Leguminosen, *Lonchocarpus violaceus* Kth. mit ungleichgepaarten, vierjochigen Blättern und violetten Blumen. Die Blätter haben eine stumpfe Spitze und sind unbehaart; die Blüthen sind monadelphisch, die Frucht eine 1—3 samige, unbehaarte, zwischen den Samen etwas eingeschnürte Hülse. Der Stengel ist zwei Finger dick, die Oberfläche grau, das Innere grau und porös; auf dem Durchschnitte treten Harzgänge deutlich hervor. Das wirksame Princip ist ein stickstofffreies Harz, welches mit dem Derrid in Derris elliptica identisch zu sein scheint.

Unter dem Namen *Florida-Sammet-Bohne* kommt in Amerika neuerdings eine Leguminose mehr und mehr als Nährpflanze in Aufnahme. Jüngst sind die Samen auch auf dem Londoner Markt[2]) zum Verkauf angeboten worden. Die Samen wurden in den Kew-Gärten untersucht und zuerst für die von Mucuna pruriens gehalten, doch sind die Früchte dieser Art mit Stacheln besetzt und man musste annehmen, dass eine so furchtbar armirte Pflanze nicht zur Cultur empfohlen werden konnte. Im Queensland Agricultural Journal findet sich jedoch die Pflanze abgebildet und als Mucuna pruriens, Var. utilis beschrieben. Hier besitzen die Früchte keine Stacheln, sondern ein sammetartiges Aussehen; sie werden im jungen Zustande in Indien als Gemüse genossen. Es ist jedenfalls die Pflanze, die in Mauritius cultivirt wird und deren schwarze Samen man dort „Pois Mascate" nennt. Die Pflanze wächst sehr rasch, giebt eine reichliche Ernte an Samen und kann daher als Stickstoffsammler ersten Ranges angesehen werden.

Zur Kenntniss der Süssholzwurzel lieferten Tschirch[3]) und Relander werthvolle Beiträge. Die Verff. stellten sich zunächst die Aufgabe, krystallisirtes Glycyrrhizin aus der Süssholzwurzel selbst herzustellen, sowie zu ermitteln, ob ausser Glycyrrhizin, Asparagin und Zucker noch weitere Stoffe im Süssholze enthalten sind. Der wässerige Auszug wurde gereinigt und mit Schwefel-

---

1) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. XIV, 20. 2) Kew Bull. 1898, No. 140. 3) Schweiz. Wschr. für Chem. u. Pharm. XXXVI, 1898, No. 18.

säure behandelt, wobei sich das Glycyrrhizin abschied. Das Filtrat wurde mit Baryumsalz von der Schwefelsäure befreit, dann zur Trockene eingedampft und mit Alkohol extrahirt, worauf sich aus der heissen, filtrirten alkoholischen Lösung Krystalle von Mannit abschieden. Im Rückstande wurde Zucker nachgewiesen. Der oben genannte Glycyrrhizinniederschlag floss zu einer braunen Masse zusammen, die mit Wasser malaxirt, zwischen Filtrirpapier getrocknet und in Alkohol gelöst wurde. Nach Versetzen der Lösung mit etwas Aether schied sich ein harzartiger Niederschlag ab. Das Filtrat gab nach dem Eindampfen und Trocknen eine gelbbraune, wasserlösliche, mit heissem Wasser schleimbildende Masse, die sich in Ammoniak leicht löste. Zur Reindarstellung wurde die Masse in wenig Alkohol gelöst; in die Lösung wurde Ammoniakgas geleitet, worauf eine Masse ausfiel, die nach dem Eindampfen in kochendem Eisessig gelöst wurde. Diese Lösung schied nach dem Erkalten Krystalle ab, welche nach dem Reinigen durch Umkrystallisiren etc. das reine saure glycyrrhizinsaure Ammon als farblose Krystallschuppen ergaben, aus denen die reine Glycyrrhizinsäure dargestellt werden konnte. Bei der Hydrolyse des sauren glycyrrhizinsauren Ammons wurden Zucker und ein undeutlich krystallinisches weisses Pulver, das Glycyrrhetin der Autoren, erhalten. Nach allem enthält das Süssholz drei Süssstoffe, Glycyrrhizin, Mannit und Zucker.

Ueber den indischen Farbstoff „Waras". Nach A. G. Perkin[1]) enthält das purpurrothe Pulver, welches die Samenschoten von Flemingia congesta, einem hohen Strauch in Afrika und Indien bedeckt, als Hauptbestandtheil eine krystallinische Substanz, das Flemingin: $C_{12}H_{12}O_3$, ein aus kleinen prismatischen Nadeln bestehendes orangerothes Pulver vom Schmelzpunkte 171—172° C. Im alkalischen Bade färbt dasselbe Seide goldgelb und übertrifft an Färbungsvermögen das Rottlerin der Kamala. Beim Schmelzen mit Alkali giebt das Flemingin Essigsäure und Salicylsäure, sowie eine nicht identificirte Säure von höherem Schmelzpunkt. Neben Flemingin findet sich in geringer Menge Homoflemingin in Form glänzender, gelber Nadeln vom Schmelzpunkt 164—166°, und ein hochschmelzendes Harz von der Formel: $C_{12}H_{12}O_3$, welches ein ziegelrothes Pulver bildet, sich in Alkalien mit tiefbrauner Farbe löst und beim Schmelzen mit Alkali Essigsäure und Salicylsäure liefert. Es färbt Seide in etwas rötheren Nüancen als Flemingin. Ausserdem isolirte Verfasser ein Harz ($C_{13}H_{14}O_3$) von niedrigem Schmelzpunkte als tief orangebraune, durchscheinende Masse, welche unter 100° schmilzt, in Alkalien mit orangebrauner Farbe löslich ist und dem niedrig schmelzenden Harz von Kamala sehr ähnelt. Beim Schmelzen mit Alkali liefert dasselbe ebenfalls Essigsäure und Salicylsäure, während beim Kochen mit Salpetersäure (1,5) Oxalsäure entsteht. Verf. schliesst, dass die Bestand-

1) Chem.-Ztg. 1898, 543.

theile von Waras denen der Kamala zwar sehr nahe verwandt, mit denselben aber nicht gleichartig sind.

In einer grösseren Arbeit über die *Untersuchung des Perubalsams* giebt Thoms [1]) zunächst einen eingehenden Ueberblick über die Litteratur, in welchem die Wandlungen und Fortschritte der Prüfungsmethoden des Balsams in sehr interessanter Weise dargestellt werden, worauf der Verfasser zu eigenen Untersuchungen übergeht. Als von ausschlaggebender Bedeutung für den Werth des Perubalsams erkannte Thoms den Theil der Ester des Perubalsams, welcher als Cinnameïn oder Perubalsamöl bezeichnet wird. Aus Perubalsam von San Salvador isolirte er ein Cinnameïn, aus welchem Benzylalkohol, Zimmtsäure, Benzoësäure, Vanillin und ein Körper von cumarinähnlichem Geruche abgeschieden wurde. Für die Werthbestimmung eines Perubalsams in der Praxis hält es Thoms nicht für nöthig, die Einzelbestandtheile des Cinnameïns aufzuführen, es genüge die quantitative Bestimmung der Menge des Cinnameïns. Weiter sei die Esterzahl des Cinnameïns und die Menge des Harzesters zu bestimmen. Auf Grund der gewonnenen Erfahrungen empfiehlt Thoms zur Werthbestimmung des Perubalsams schliesslich folgendes Verfahren: Man wägt ca. 1 g Perubalsam genau in einem Kölbchen ab und zieht unter Umschütteln mit Aether aus. Man filtrirt die ätherische Lösung in einen Scheidetrichter durch ein mit Aether angenässtes Filter und wäscht dasselbe sorgfältig mit Aether aus, besonders darauf achtend, dass an den Rändern des Filters kein Extract sitzen bleibt. Hierauf schüttelt man die Lösung unter vorsichtigem Bewegen mit 20 cc 2 %iger Natronlauge, nach Ablassen dieser nochmals mit 20 cc der gleichen Lauge, sodann zweimal mit Wasser. Die vereinigten wässerigen Flüssigkeiten werden auf dem Wasserbade zwecks Verdampfens des gelösten Aethers erwärmt und nach dem Erkalten mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt. Das gefällte Harz wird auf einem bei 80° C. getrockneten und gewogenen Filter chlorfrei gewaschen und bei 80° im Trockenschrank getrocknet. Das Harz soll nicht mehr als 28 % betragen. Die ätherische Lösung wird in einem Erlenmeyer-Kölbchen auf dem Wasserbade abgedunstet und nach Verjagen des Aethers noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, hierauf nach zwölfstündigem Stehen im Exsiccator gewogen. Das Gewicht des Cinnameïns betrage nicht weniger als 60 %. Das Cinnameïn spült man sodann mit wenig Alkohol in einen Kolben, fügt 50 cc alkoholischer $^1/_{10}$-Normal-Kalilauge hinzu, überlässt eine Stunde sich selbst und erwärmt noch eine Stunde auf dem Wasserbade. Das sich ausscheidende Kaliumsalz bringt man mit wenig Wasser wieder in Lösung. Nach dem Erkalten titrirt man unter Benutzung von Phenolphthaleïn als Indicator mit $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure zurück. Die Differenz zwischen dieser Zahl und 50 mit 0,0056 multiplicirt giebt die Menge Kaliumhydroxyd an, welche zur Verseifung der

1) Ber. d. d. Chem. Ges. VIII, 1898, Heft 7.

gefundenen Menge Cinnameïn gedient hat. 1 g Cinnameïn soll nicht weniger als 235 mg Kaliumhydroxyd zur Verseifung gebrauchen. Die neutralisirte Lösung gebe nach dem Abdampfen des Alkohols auf dem Wasserbade und nach dem Erkalten beim Schütteln mit Kaliumpermanganatlösung kräftigen Benzaldehydgeruch.

Hieran knüpfte Thoms eine *Untersuchung der Rinde, des Holzes und der Hülsen des Perubalsambaumes.* Das ihm zur Verfügung stehende Rindenstück zeigte einen starken, an Cumarin erinnernden Geruch. Durch Extraction der Rinde im Soxhlet mit Aether wurde eine sehr geringe Menge eines balsamartigen Rückstandes abgeschieden, der zwar starken Cumaringeruch besass, im übrigen aber durchaus anders roch als echter Perubalsam. Die Reactionen des Extracts deuteten ebenfalls auf die Anwesenheit von Cumarin. Weit mehr Balsam, und zwar echten Perubalsam erhielt Verfasser beim Extrahiren einer ihm zur Verfügung stehenden, mit Wasser bereits ausgekochten Rinde. Die grosse quantitative Verschiedenheit in der Ausbeute an Aetherextract aus unverletzter und verletzter Rinde spricht daher dafür, dass der Balsam in der Rinde nicht vorgebildet ist, sondern erst beim Verletzen der Rinde entsteht. Aus dem Holze von Myroxylon Pereirae konnten nur 0,05 % eines harzartigen, dem Perubalsam nicht ähnlichen Rückstandes erhalten werden, während die Hülsen 28,25 % eines balsamartigen, stark nach Cumarin riechenden Rückstandes ergaben. Dieser hat in der Litteratur öfters und zwar unter dem Namen „weisser Perubalsam" Erwähnung gefunden.

Als *Syrischer Traganth* kommt zu auffallend billigem Preise eine in ihrem Aeusseren ganz ansehnliche helle Waare vor, welche zwar leicht quillt, aber schon nach einigen Tagen eine völlige Umwandlung der anfänglich ziemlich dicken Lösung durchmacht (ähnlich wie ein sauer gewordener Stärkekleister) und dadurch vollständig unverwendbar wird [1]).

Die Proteïnstoffe der Saubohne, Wicke und Sojabohne; von Th. B. Osborne und G. F. Campbell [2]).

Alkaloïde von Macleya cordata. Aus dieser auf Japan einheimischen Papaveracee hatte zuerst Eijkmann ein Alkaloïd Macleyin isolirt. E. Schmidt wies später auf die Identität desselben mit dem von Hesse unter den Opiumbasen aufgefundenen Protopin hin, welches von Schmidt und seinen Schülern auch in verschiedenen anderen Papaveraceen nachgewiesen wurde. Hopfgärtner [3]) hat jetzt Macleya cordata von neuem untersucht und bestätigt die Identität des Macleyin $C_{20}H_{19}NO_5$ mit dem Protopin. Das Alkaloïd enthält keine nach Zeisels Verfahren abspaltbare Methoxylgruppe. Das Protopinnitrat $C_{20}H_{19}NO_5 . HNO_3$ ist ein weisses, mikrokrystallinisches Pulver, in kaltem Wasser schwer

1) Handelsbericht von Caesar u. Loretz, Sept. 1898.
2) Ztschr. f. angew. Chem. 1898, 636.
3) Monatshefte f. Chem. 1898, 29, 179.

löslich. Durch Reduction des Protopins in sehr schwach schwefelsaurer Lösung mittelst Natriumamalgam wurde eine Base erhalten, die der Formel $C_{18}H_{21}NO_4$ zu entsprechen scheint, aber wegen Mangel an Material noch nicht näher studirt werden konnte. — Ausser dem Protopin konnte Verf. noch ein zweites Alkaloïd aus den oberirdischen Theilen der Pflanze isoliren. Dasselbe erwies sich als identisch mit dem von Selle und von Tietz und König aus Chelidoninm majus und Sanguinaria canadensis isolirten β-Homochelidonin. Während aber Selle für dieses die Formel $C_{21}H_{21}NO_5$ giebt, entscheidet sich Hopfgärtner nach seinen Bestimmungen für die Zusammensetzung $C_{21}H_{23}NO_5$.

Fortgesetzte Untersuchungen über das Vorkommen von *Cytisin in verschiedenen Papilionaceen* von A. Ranwerda[1]. Verf. hat die mit Plugge früher unternommenen Untersuchungen fortgesetzt und kommt zu folgenden Resultaten: Die Samen von 35 *Genista*-Arten enthielten Cytisin, nämlich von *G. aetnensis* De C., *G. ancistrocarpa* Spoch, *G. anxantia* Ten., *G. aspalathoides* Lam., *G. Attleona, G. bracteolata* Willd., *G. candicans* B., *G. congesta* Poir., *G. decumbens* Willd., *G. dumentorum, G. elatior* Koch., *G. ephedroides* De C., *G. everesteanus, G. ferox* Poir, *G. herica* B., *G. laburnoides, G. linifolia, G. maderensis* Spoch, *G. mantica* Pollini, *G. numidica* Spoch, *G. ovata* Woldst. u. Kit, *G. pilosa* B., *G. polygalaefolia* De C., *G. procumbens* W. u. K., *G. prostrata* Lam., *G. pubescens* Lange, *G. radiata* Scop., *G. sagittalis* L., *G. scarpius* De C., *G. sibirica* L., *G. spachiana* Webb., *G. sphaerocarpa* Lam., *G. stenopetala* Webb. u. B., *G. thyrsiflora* Barth, *G. umbellata* Poir; *G. scoparia* war frei. Cytisinhaltig erwiesen sich ferner *Lotus siliquosus* L., *Collutea orientalis* Lam., *Thermopsis caroliniana, Th. fabacea* De C., *Th. montana* Nutt., *Th. lanceolata* R. Br., *Dophora tetraptera* J. Mill., *Cytisus canariensis* Stend.

Piperaceae.

Ueber die Maticoblätter des Handels veröffentlichen Schimmel & Co.[2] folgende nicht unwichtige Thatsachen. Durch eine Reihe von Beobachtungen, welche sie bei der Destillation der im Handel vorkommenden Maticoblätter gemacht haben, sind Sch. & Co. zu der Ueberzeugung gelangt, dass das Material (Blätter und Blüthenkolben) wohl nicht immer von einer und derselben Pflanze stammt. Im Aussehen und Geruch der Droge sind grosse Unterschiede nicht zu erkennen, die daraus gewonnenen Destillate aber zeigen, namentlich in den physikalischen Eigenschaften merkbare Abweichungen, die nicht allein darauf zurückzuführen sind, dass in einem Falle mehr, im anderen weniger Blüthenkolben beigemengt sind. Den gut krystallisirenden characteristischen Maticokampher haben sie aus den in letzter Zeit destillirten Oelen überhaupt nicht mehr erhalten, dagegen schied sich aus einem dieser

1) Nederl. Tijdschr. voor Pharm. 1897, Decbr.
2) Herbstbericht von Sch. u. Co. 1898.

Oele (d 15° = 1,077; αD = —0° 25′) ein nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Petroläther bei 62° schmelzender Körper ab, welcher sich als Asaron erwies. Ausserdem scheint das Oel auch Methyleugenol zu enthalten, da bei der Oxydation mit Permanganat geringe Mengen einer bei 174° schmelzenden Säure (Veratrumsäure?) erhalten wurden.

Die Kenntniss der Kubeben wurde durch eine grössere Arbeit C. Hartwichs[1]) wesentlich erweitert.

Polygalaceae.

Chemische Untersuchung der Senegawurzel; von Kain[2]). Vom Verfasser wurden bestimmt die Feuchtigkeit, Oel, Harz, der Schulz'sche (Glykosid-ähnliche) Körper, Senegin, Polygalasäure, Zucker (letztere drei nur im Extracte bestimmt). Ferner erhielt Verfasser aus der Wurzel, nach Abscheidung der beiden Saponine, einen von diesen durch milden Geschmack, Löslichkeit in absolutem Alkohol, Unfällbarkeit mittelst Baryt, reducirende Wirkung auf Kupferoxyd und Drehung des polarisirten Lichtes wohl unterschiedenen neuen Körper (gegen 2 %).

Dieser neue Körper ist nach neueren Untersuchungen des Verf.[3]) ein links drehendes Glykosid, das beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure in zwei, in Wasser fast unlösliche Körper und in rechtsdrehenden Zucker gespalten wird; das Glykosid ist vorgebildet in der Wurzel enthalten. Ebenso stellte Verf. die Gegenwart von freier Saccharose fest, mit welcher die von Procter irrthümlich als Virginsäure bezeichnete Substanz gleichartig ist. Enthält absoluter Alkohol das Senegaglykosid in grösserer Menge gelöst, so werden Saccharose und die Senegasaponine, die in absolutem Alkohole unlöslich sind, in ersterem reichlich aufgelöst. Man kann diese drei Substanzen durch fractionirte Fällung mit Aether aus wasserhaltiger alkoholischer Lösung abscheiden; es fallen nacheinander Saponine, Glykosid und dann allmählich die Saccharose.

Zur Werthbestimmung der Senegawurzel. Im Jahre 1881 machte Langbeck die Beobachtung, dass alte Senegawurzel stärker rieche, als junge. Er hielt Methylsalicylat, als Zersetzungsproduct des Senegins, für die Ursache des Geruchs und glaubte in der Bestimmung dieses Esters ein Mittel in der Hand zu haben, um das Alter der Wurzel zu schätzen. Reuter widerspricht im Jahre 1889 diesen Beobachtungen. Er macht darauf aufmerksam, dass sich Senegin in Sapogenin und Zucker zersetze und dass die frische Wurzel mehr Ester enthalte als die trockene, er giebt zur Bestimmung des Esters eine Methode an und glaubt, dass diese zur Unterscheidung der echten von der falschen Senega geeignet sei. Maisch fand dagegen in einem Muster des Krautes von Poly-

---

1) Archiv der Pharmacie 1898, 172.
2) Pharm. Post 1898, No. 6—9. 3) ebenda No. 29 u. 30.

gala Baldwinii Methylsalicylat, Bourquelot in den Wurzeln von P. vulgaris, P. depressa und P. calcarea.

Wie neuerdings Kremers und James [1]) mittheilen, sind die Schlüsse von Langenbeck wie von Reuter nicht der Wirklichkeit entsprechend. Eine Senegawurzel nämlich, welche nach Reuters Methode untersucht, keine Spur Ester zeigte, gab sofort Ester ab, wenn man sie mit Wasser destillirte, dem man einige Tropfen Schwefelsäure zufügte; wenn daher Reuters Behauptung auch richtig ist, dass die Angaben Langenbecks, der Ester sei ein Zersetzungsproduct des Senegins, nicht zutreffen, so scheint doch irgend ein Glukosid vorzuliegen, das mit Säure Methylsalicylat abgiebt. Keinesfalls aber ist die Behauptung, dass falsche von echter Senegawurzel mit Hülfe der Salicylatbestimmungsmethode zu unterscheiden sei, aufrecht zu erhalten; die Verff. fanden auch in solcher Wurzel Methylsalicylat. Da die Menge des Esters in der echten Wurzel sehr schwankend ist, so kann auch die quantitative Bestimmung nicht zum Unterscheiden echter von falscher Wurzel dienen. Es erscheint übrigens fraglich, ob die Menge des Methylsalicylats auf die medicinische Wirksamkeit der Senegawurzel von Einfluss ist. Die Arbeit ist von einer Tabelle begleitet, welche die obigen Angaben bestätigt.

Polygonaceae.

Rhabarber und dessen Verfälschungen sind von Sayre [2]) untersucht worden. Es werden die bekannten Charakteristica mitgetheilt und durch eine Anzahl von Abbildungen erläutert. Bezüglich des gepulverten Rhabarbers kommt Verf. zu folgenden Resultaten: Die charakteristischen Elemente sind die Stärkekörner, Calciumoxalatkrystalle, die Chrysophansäurekrystallmassen. Diese Merkmale sind bei chinesischem Rhabarber und Rhabarber von Rheum rhaponticum (europäischem Rhabarber) fast völlig gleich, können hier also nicht zur Unterscheidung dienen. Die Reaction mit Ammoniak kann zwar zum Unterscheiden der unvermischten Pulver, nicht aber zur Diagnose von Gemischen dienen. Eine Verfälschung mit Canaigre wird an der Gegenwart der langen Stärkekörner dieser Wurzel erkannt.

In *gepulvertem Rhabarber* constatirte Alcock [3]) grosse Mengen Maisstärke. Die Verfälschung mit Maismehl ist auch in Amerika vorgekommen.

Durch Erschöpfen der *Rhabarberwurzel* mit 60 %igem Alkohol, Eindampfen zur Extractkonsistenz und Aufnehmen des Rückstandes mit kaltem Wasser erhielt Aweng [4]), wie aus der Faulbaumrinde [5]), ebenfalls zwei Gruppen von Glykosiden. Bei der Hydrolyse wurden Chrysophansäure, Emodin, Eisenemodin und

1) Pharm. Review 1898, No. 2. 2) Amer. Journ. of Pharm. 1898, No. 3. 3) Pharm. Journ. 1898, Oct. 8, pag. 416.
4) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. u. Chem. 1898, No. 40.
5) d. Ber. S. 185.

ein dem Frangularhamnetin ähnlicher Körper nachgewiesen. Es ist wahrscheinlich, dass im Rhabarber dieselben Glykoside vorkommen, wie in der Frangula-Rinde, aber in wechselnden Verhältnissen, Shensi-Kabinetstücke lieferten 5 % secundäre und 40 % primäre Glykoside, Rhapontik dagegen 37 % secundäre und 25 % primäre.

Dem *Rhabarber* hat E. Gilson [1]) mittelst warmen Acetons ein Glykosid entzogen, das gelbe, bei 209—217° schmelzende Nadeln bildet, geruch- und geschmacklos ist, sich in Wasser und Alkohol wenig, in Aether nicht löst und durch verdünnte Säuren in einen rechtsdrehenden Zucker und Chrysophansäure gespalten wird. Der Ansicht, dass der Rhabarber das Emodin und Rheïn in freiem Zustande enthält, tritt Gilson entgegen; der grössere Theil dieser Stoffe ist im Rhabarber in Form von Glykosiden enthalten.

Primulaceae.

Ueber *Hautvergiftung durch Primula obconica Hance* berichtete Th. Husemann [2]).

Ranunculaceae.

Eine Untersuchung von Rhizoma Hydrastis, welche den Zweck verfolgte, den Hydrastingehalt des vollständigen Rhizoms sowohl, wie auch des von den Nebenwurzeln befreiten Rhizoms festzustellen, hat nach Schmidt [3]) ergeben, dass der von den Nebenwurzeln befreite Wurzelstock sowohl bezüglich der Extractausbeute, als auch bezüglich des Hydrastingehaltes am werthvollsten war. Es ergaben sich folgende Zahlen:

	Extractausbeute %	Hydrastin %
Rhizoma Hydrastis mit Nebenwurzeln	19,25	2,6
do. ohne Nebenwurzeln	22,75	2,75
Nebenwurzeln allein	15,50	1,2

Danach dürfte es zu erwägen sein, ob das D. A.-B. auch in Zukunft das „bewurzelte“ Rhizom als officinelle Droge beibehalten soll.

Als Verfälschung von Rhizoma Hydrastis hat Schmidt (l. c.) Rad. Serpentariae mit Sicherheit feststellen können, die ja auch von anderer Seite bereits unter Hydrastiswurzeln beobachtet worden ist.

Auch L. van Itallie machte in Pharm. Weekblad darauf aufmerksam, dass Hydrastisrhizom vielfach mit Serpentariawurzel vermengt im Handel vorkommt.

Eine vergleichende Untersuchung von Veratrum album L. und V. viride Ait. nahm Dermiston [4]) (Dennison?) vor, und zwar in der Absicht, diagnostische Merkmale zur Unterscheidung der

1) Répert. de Pharm. 1898, 392. 2) Wien. med. Bl. 1898, S. 407.
3) Pharm. Weekbl. 34. 50. 4) Pharm. Archives I, 1898, No. 3.

Pulver zu ermitteln. Da anatomische Merkmale zu keinem Ziele führten, versuchte der Verfasser mikrochemische Verschiedenheiten aufzufinden. Hier traten wohl zwischen den beiden Pulvern gewisse Differenzen auf, doch konnten sie in den Gemischen nicht verwendet werden. Concentrirte Schwefelsäure gab mit Veratrum viride eine orangerothe, mit V. album eine ziegelrothe Färbung, die Pulver gaben aber keine zur Diagnose hinreichende Differenzialfärbung.

Ein neuer Vergiftungsfall durch cultivirtes, als Gemüse genossenes Aconitum wurde von v. Angermayer[1]) erwähnt.

Die in Indien als Färbemittel in Ansehen stehenden Blüthen und blühenden Stengel von *Delphinium Zalil* enthalten nach der Untersuchung von A. H. Perkin und I. A. Pilgrim[2]) drei glykosidische Farbstoffe. Der eine derselben durch Schwerlöslichkeit ausgezeichnet, ist Isorhamnetin oder Quercetinmonomethyläther $C_{16}H_{12}O_7$, ein Farbstoff, der neuerdings auch in den Blumenblättern des Goldlack, Cheiranthus Cheiri, aufgefunden worden ist. Er giebt bei Oxydation in alkalischer Lösung Vanillinsäure und färbt mit Alaun als Beize reiner gelb als Quercetin. Von der löslichen Portion des Farbstoffes macht Quercetin die Hauptmasse aus, daneben ist aber noch ein Farbstoff vorhanden, welcher dem Quercetin in seiner procentischen Zusammensetzung und in seinen Zersetzungsproducten nahe kommt, aber ein Acetylderivat von verschiedenem Schmelzpunkte giebt. Die in Indien unter dem Namen Asbarg einen Handelsartikel bildenden Blüthen und Blüthenstiele der genannten Ritterspornart sind qualitativ der Quercitronrinde gleich, ihre Färbkraft ist aber fast dreimal geringer. Von den Blüthenstielen befreit liefert das Material 3,47 % Farbstoff.

Rhamnaceae.

Nach Holmes[3]) finden sich als *Beimengungen zur Rinde von Rhamnus Purshiana* nicht selten Beimengungen von Rinden von Rhamnus californica und Rh. crocea. Die Rinde der letzteren giebt einen dunkelgelben Aufguss. Die Rinde von Rh. californica ist heller und mit Flechten bedeckt. Die Rinden von Rh. Purshiana, welche die gewöhnliche tiefdunkelbraune Färbung zeigen, sind nicht mit Flechten, sondern mit Moos bedeckt.

Eine bemooste Cascara-Rinde wurde im Chemist and Druggist abgebildet. Die Moose sind von Holmes[4]) als Hypnum Oreganum Sull., Nechera Douglasii Hook und Madotheca navicularis Lecq. Sull. identificirt worden. Alle drei Moose gehören zu den charakteristischen Arten, welche von Californien bis zur Vancouver-Insel, aber nicht im östlichen Nordamerika vorkommen.

Das bittere Princip der Cascara Sagrada wurde von Dohme[5])

1) Zeitschr. f. Nahrungsm.-Unters., Hyg. 1898, S. 47.
2) Proc. Chem. Soc. 190, 55; Pharm. Journ. 1898, Apr. 2. 323.
3) Pharm. Journ. 1898, 262. 4) Chem. and Drugg. 1898, No. 932.
5) Amer. Drugg. and Pharm. Record. Extranummer 1898, Sept. 5.

von neuem untersucht und als nicht identisch mit dem geschmacklosen und geruchlosen activen Princip der Rinde befunden. Der Verfasser dampfte das Fluidextract der Droge bis zur Verjagung des Alkohols ein. Das klare Filtrat wurde mit kalcinirter Magnesia behandelt und gab einen dunkelbraunen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen mit Alkohol behandelt wurde, wobei er röthlich wurde und sich mit Ausnahme eines wachsartigen Rückstandes völlig löste. Die alkoholische Lösung wurde verdampft und der Rückstand mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, wobei der grössere Theil ungelöst blieb; die resultirende Flüssigkeit gab an Aether ein hellbraunes Harz ab. In dem nach Behandeln mit Schwefelsäure verbleibenden Rückstande wird das bittere Princip der Droge erblickt. Es ist ein sehr intensiv bitteres, sauer reagirendes Harz, das beim Verseifen zwei Körper gab, deren chemische Beschaffenheit noch nicht näher studirt wurde.

Beiträge zur Kenntniss der wirksamen Bestandtheile von Cortex Frangulae, lieferte Aweng [1]). Die wirksamen Bestandtheile der *Faulbaumrinde* zerfallen in wasserlösliche und schwerlösliche. Zur Trennung beider Gruppen wird die gepulverte Rinde mit 60 %igem Alkohol percolirt, die Colatur eingedampft, der extractförmige Rückstand mit kaltem Wasser aufgenommen und die wässerige Lösung filtrirt. Auf dem Filter bleiben die schwerlöslichen Bestandtheile als feines, braunes Pulver zurück; das Filtrat enthält die leicht löslichen. Diese werden aus dem auf dem Wasserbade zur Extractconsistenz eingedampften Filtrate durch absoluten Alkohol gefällt. Ueber Schwefelsäure getrocknet bilden sie eine braune, amorphe, hygroscopische Masse. Beide Gruppen bestehen aus mehreren Glykosiden, deren leicht lösliche Verf. als die primären, die schwer löslichen als die secundären betrachtet. Beide Gruppen wirken abführend. Die Frangularinde des Handels lieferte durchschnittlich 20 % primäre und 12 % secundäre Glykoside. Die primären sind leicht löslich in Wasser, unlöslich in absolutem Alkohol; sie stellen die rohe „Frangulasäure" Kublys dar. Die secundären Glykoside sind unlöslich in kaltem Wasser, leicht löslich in verdünntem Alkohol und Aceton. Bei der Hydrolyse mit Salzsäure oder Schwefelsäure liefern beide Gruppen von Glykosiden dieselben Spaltungsproducte, nämlich Chrysophansäure, Emodin, einen dem Rhamnetin ähnlichen Körper, den Verf. vorläufig „Frangularhamnetin" nennt und einen in Sodalösung mit kirschrother Farbe löslichen, vom Verf. vorläufig mit „Eisen-Emodin" bezeichneten Stoff. Die Wirkung der sämmtlichen Glykoside ist eine schmerzlose. Die bei frischer Rinde festgestellten unerwünschten Nebenwirkungen sind einem Fermente zuzuschreiben. Wird nämlich frische Rinde einige Zeit auf 100° erhitzt oder mit heissen Wasserdämpfen behandelt, so liefert dieselbe ein von

1) Schw. Wchschr. Pharm. u. Chem. XXXVI, 1898, No. 40; vgl. auch d. Bericht 1897, 178.

Nebenwirkungen freies Infus. Das Decoct der frischen Rinde wirkt ebenfalls schmerzlos. Verf. empfiehlt folgende Präparate: 1. ein Extractum hydroalcoholicum spissum, 2. eine Lösung der primären Glykoside in Glycerin; die gepulverte Rinde wird reichlich mit Wasser angefeuchtet und eine Stunde im kochenden Wasserbade erhitzt, um das Ferment zu koaguliren, dann 12 Stunden stehen gelassen, damit sich etwa mitgelöste secundäre Glykoside wieder ausscheiden und schliesslich mit kaltem Wasser percolirt. Die Colatur wird unter Glycerinzusatz auf dem Wasserbade zum Fluidextracte eingedampft. Das Fluidextract des D. A.-B. enthält dank seinem Alkoholgehalte secundäre Glykoside, welche sich allmählich wieder ausscheiden und ausserdem den Geschmack wesentlich verschlechtern. Bei Darstellung des entbitterten Extracts hat der Zusatz von MgO oder CaO keinen weiteren Zweck, als die secundären Glykoside in eine unlösliche Verbindung überzuführen.

Ueber Xanthorhamnin aus den Fructus Rhamni catharticae. Flückiger sagt in seiner Pharmakognosie: „Es wäre zu prüfen, ob die Kreuzdornbeeren Xanthorhamnin und und seinen Begleiter enthalten". Tschirch und Polacco[1]) sind dieser Frage näher getreten und berichteten darüber auf der Jahresversammlung der Schweizer Naturforscher und Aerzte. 1 kg Kreuzdornbeeren wurde im Percolator percolirt, das Percolat mit Aether ausgeschüttelt, der Aether abgezogen und der gelbgrüne Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so reichliche Mengen prächtiger, gelber Nadeln, die in ihren Eigenschaften mit dem Xanthorhamnin aus Gelbbeeren übereinstimmen.

Rhizophoraceae.

Mit der Einführung der *ostafrikanischen Mangroverinde als Gerbmaterial* beschäftigt man sich seit einiger Zeit in deutschcolonialen Kreisen sehr eingehend. Von Gürke[2]) werden die von der Deutschen Gerberschule zu Freiburg erhaltenen Analysenresultate einiger Mangroverinden mitgetheilt. Die Rinden enthielten 4,04—21,53 % lösliche, gerbende Substanzen. Die Resultate sind zum Theil andere, als die früherer Analysen. Während nämlich beispielsweise früher aus Witu eingesandte Rinde von Rhizophora mucronata 36,10 und sogar 45,65 % Gerbstoff zeigte, wurden jetzt nur 11,4 % gefunden. Die Differenz klärt sich dadurch, dass die aus Witu stammende Rinde sehr alten Bäumen entstammte, während die ostafrikanische jungen Exemplaren entnommen war. Nicht nur das Alter des Baumes ist übrigens für den Gerbstoffgehalt maassgebend, sondern auch die Jahreszeit, in welcher die Rinde gesammelt wurde. Manche der fraglichen Rinden werden schon lange als Gerbmaterial verwendet, so in Indien die dort „Tengah" genannte Rinde von Ceriops Candolleana.

1) Schw. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 1898, 40.
2) Notizbl. d. Kgl. bot. Gart. Berlin 1898, No. 14.

In Brasilien werden von manchen Mangroven auch die Blätter zum Gerben benutzt. Sollte dies auch mit den ostafrikanischen Mangroven möglich sein, so würden diese, die ein werthvolles Bauholz liefern, vor der Zerstörung behufs Gerbstoffgewinnung geschützt sein.

Ueber gerbstoffhaltige Mangroverinden aus Deutsch-Ostafrika von W. Busse [1]).

Rosaceae.

Kosohonig als Bandwurmmittel. Menelik, der bekannte abessynische Kaiser, soll nach Theodorow's Mittheilung [2]) zu obigem Zwecke in einem Garten Kosobäume haben pflanzen lassen, in deren unmittelbaren Nähe alsdann Bienenkörbe zur Aufstellung kamen. Gleich nach dem Verblühen genannter Bäume hat man den Bienenstöcken Honig entnommen, welcher, ein Esslöffel voll in Wasser gelöst, als kräftiges wurmabtreibendes und von Nebenwirkungen freies Mittel sich erwiesen haben soll.

Rubiaceae.

Die Cinchona-Cultur und ihre Pioniere betitelt sich ein grosser, von zahlreichen landschaftlichen Abbildungen und Portraits begleiteter Aufsatz in „British and Colon. Druggist“ [3]).

Ueber die Cinchonapflanzungen der Regierung zu Madras berichtet der Chemist and Druggist. Dieselben haben sich unter der Leitung von W. M. Standen wesentlich gehoben und ergaben einen ansehnlichen Ueberschuss. Man erhält jetzt doppelt soviel Chinin aus der Rinde, als früher: 3,3 % gegen 1,5 %, und zwar einfach dadurch, dass die Rinden nunmehr zweimal statt einmal ausgezogen werden. Während im Jahre 1895—1896 aus 233800 Pfund verarbeiteter Rinde nur 3600 Pfund Chinin erhalten wurde, erzielte man 1896—1897 von 238100 Pfund Rinde die Menge von 7891 Pfund Chinin. Die indische Regierung verkauft keine Rinde nach Europa, desgleichen auch kein Chinin. Letzteres wird durch Medicinläden direct an die indische Bevölkerung verkauft, desgleichen haben die indischen Postmeister officinellen Chininverschleiss [4]).

Die Chinarindencultur in den portugiesisch-westafrikanischen Colonien wurde von A. Moller [5]) besprochen. Es geht aus dem Aufsatze hervor, dass der Anbau der Chinarinde ohne Zweifel auch in unserer benachbarten Colonie Kamerun aussichtsvoll erscheint.

Cortex Chinae. Als Hauptbedingung setzen die meisten Alkaloïdbestimmungsmethoden die Verwendung eines sehr feinen Chinarindenpulvers, dessen Herstellung mit gewissen Schwierig-

1) Arbeiten aus dem Kais. Gsdhamte B. XV, 1898, S. 177.
2) Lancet. 1897.
3) The Brit. and Colon. Drugg. Vol. XXXIII, 1898, No. 9.
4) Chem. and Drugg. 1897, 911. 5) Tropenpflanzer II, 1898, No. 5.

keiten verbunden ist, voraus, während Methoden, die weniger feines Pulver verlangen, Extractionsflüssigkeiten vorschreiben, welche eine theilweise Zerstörung der Alkaloïde befürchten lassen. Diese Uebelstände sollen folgendem, von W. Lenz[1]) ausgearbeiteten Verfahren nicht anhaften: „10 g Rindenpulver werden in einem 300 cc-Kochkolben mit einer Lösung von 20 g Chloralhydrat in 12,5 cc Wasser gleichmässig durchfeuchtet und über Nacht stehen gelassen. Die Rinde schwillt hierbei stark auf und die Mischung bildet am anderen Tage eine ziemlich zähe Masse. Diese wird mit etwa 150 cc verdünntem Spiritus (0,892) und 2 g Salzsäure versetzt, ½ Stunde im Wasserbade erhitzt, durch einen lockeren Glaswollebausch abfiltrirt und der Rückstand auf dem Filter unter Anwendung der Saugpumpe mit verd. Spiritus, welchem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt sind, erschöpft. Die alles Alkaloïd enthaltende Lösung wird zur Consistenz eines Syrups abgedampft, dann vorsichtig und sehr allmählich mit einigen Tropfen Salzsäure und wenig Wasser durchgearbeitet. Man setzt ganz allmählich Wasser zu, und zwar nur so viel, bis die Menge des hierdurch abgeschiedenen Harzes sich nicht weiter vermehrt. Es ist hierbei darauf zu achten, dass das Harz sich in feinen Flocken, nicht klumpig abscheidet, weil in letzterem Falle Alkaloïd mechanisch eingeschlossen und der ferneren Bestimmung entzogen werden kann. Die Alkaloïdlösung wird nun vom Harze durch ein Glaswolle-Filter mit Hülfe der Saugpumpe abfiltrirt und ausgewaschen. Durch Verwendung bestimmter Antheile lässt sich natürlich jedes Auswaschen umgehen und das Verfahren abkürzen. Die filtrirte Alkaloïdlösung wird im Scheidetrichter mit Natronlauge alkalisch gemacht, sogleich dreimal hintereinander mit je 100, 50 und 50 cc Chloroform (welche zur Erschöpfung gewöhnlich genügen) gut ausgeschüttelt und die vereinigten Chloroform-Auszüge durch Schütteln mit Wasser, welches 2 % Salzsäure enthält, von ihrem Alkaloïdgehalte befreit. Es genügten hierzu 100 und zweimal 50 cc sauren Wassers und einmaliges Nachwaschen mit 50 cc reinen Wassers. Die vereinigten Alkaloïdlösungen versetzt man im Scheidetrichter mit 100 cc Aether, alsdann mit Natronlauge im Ueberschusse, schüttelt, trennt sofort nach Scheidung der Flüssigkeiten die Aetherschicht ab und wiederholt das Durchschütteln mit je 50 cc Aether, bis letzterer nichts mehr löst, was nach zweimaliger Wiederholung der Fall zu sein pflegt. Dieses Ausschütteln mit Aether muss gewandt und rasch ausgeführt werden, damit sich kein in Aether schwer lösliches Alkaloïd abscheiden kann. Von den vereinigten klaren, ätherischen Auszügen wird der Aether abdestillirt, der Rückstand bei 100° C. getrocknet und gewogen."

Das von A. Meyer zuerst in der botanischen Mikroskopie als Aufhellungsmittel angewandte Chloralhydrat besitzt, wie u. A. Schaer dargethan hat, ein grosses Auflösungsvermögen für die meisten Zellinhaltsstoffe; seine concentrirte wässerige Lösung durch-

1) Apoth.-Ztg. 1898, 668.

dringt die Zellmembran mit Leichtigkeit. Es ist deshalb wohl auch verständlich, wenn Lenz nicht nur aus feinem und mittelfeinem Chinarindenpulver gleichviel Alkaloïd, sondern dasselbe auch in grösserer Ausbeute erhielt, als es nach dem Verfahren des D. A.-B. III der Fall ist. Das Mehr der Ausbeute bestand aus Chinin.

Die Hemileiapilzkrankheit des Kaffeebaumes, welche für unsere afrikanische Kaffeeculturen von grösster Bedeutung ist, wurde in einem Aufsatz in der Deutschen Colonialzeitung beleuchtet.

Ueber Kaffeehybriden schrieb E. v. Braun [1]) aus Buitenzorg auf Java, dass die Hybriden im Versuchsgarten von Tjikeumeuh theils wenige, theils gar keine Früchte produciren: „Es steht aber hier etwa ein Morgen mit zufällig auf einer Plantage entdeckten Hybriden bepflanzt, d. h., es sind Hybridenreiser auf Liberia gepfropft worden. Das Resultat sind 1, höchstens 2 Fuss hohe Büsche mit Blättern, die sich mehr dem Liberia als dem Java nähern, von Blattkrankheit wenig befallen werden und eine ganz enorme Menge von Blüthen hervorbringen, von denen aber nur ein geringer Procentsatz Samen entwickelt. Bei Vermehrung durch Saat zeigen sie sich unbeständig." Hierzu bemerkt Warburg, dass bei der Verbastardirung von Kaffeepflanzen die Erfahrung ergeben habe, dass sich nicht die guten sondern meist die schlechten Eigenschaften vererben und häufig Unfruchtbarkeit der Bastarde die Folge sei.

In Mysore wird angeblich ein *Bastard von Coffea arabica* und *Coffea liberica* gebaut. Die Beeren reifen alle gleichzeitig, wie dies bei der erstgenannten Species der Fall ist; die Blätter sind breiter, dunkler grün und von festerer Consistenz als bei Coffea arabica. Der Bastard soll gegen die Kaffeekrankheit resistenter als der gewöhnliche Kaffeebaum sein [2]).

Mit der als *Coffea stenophylla* bezeichneten Kaffeeart sind auf Trinidad [3]) Culturversuche angestellt. Die Beeren sind dunkelroth, die Bohnen klein und von gutem Aussehen, so dass sie getrocknet und ausgelesen Mokkakaffee sehr ähnlich sind. Die Bäume sind kräftigen als die von Coffea arabica, haben kleine dunkle, glänzende Blätter, die einzelnen Zweige sind viel weniger kräftig als die von Coffea liberica.

Violette Chromatophoren in der Fruchtschale des Kaffees von A. Tschirch [4]). Für gewöhnlich sind die blauen und rothen Farbstoffe im Zellsafte gelöst und die violette Farbe entsteht durch Uebereinanderlagerung rother und blauer Zellschichten. Bei der Untersuchung von Früchten der Coffea arabica, die im Berner botanischen Garten zur Reife gekommen waren, fand Verf. jedoch tiefviolette, fast blauschwarze Chromatophoren und zwar in der Epidermis (neben rothem Zellstoff) solche von kugeliger Form, oft

1) Tropenpflanzer 1898, II, No. 5.
2) Kew Bull. 1898, 133—134. 30. 3) ebenda 27.
4) Schweiz. Wochschr. f. Pharm. 1898, S. 452.

viele zu wulstigen oder baumartigen Gebilden aneinander gereiht, in der subepidermalen Schicht jedoch prachtvolle Nadelsterne, bei denen kürzere Nadeln mit langen abwechselten. Oft lagen mehrere solcher Drusen nebeneinander.

Ipecacuanha, ihr Vorkommen und ihre Gewinnung [1]).

Ueber die Cultur der Ipecacuanha lagen verschiedene Berichte vor. Der eine stammt vom Director des „Gardens and Forest Departement" zu Singapore [2]) und besagt, dass die Cultur in Singapore wie in Selangor im Zunehmen begriffen sei und sich gut bezahlt mache. Das erste Handelsmuster von Ipecacuanha aus der alten Welt kam im vorigen Jahre auf den Londoner Markt.

Der zweite Bericht stammt vom Director des Deutschen botanischen Gartens in Victoria (Kamerun) [3]) und besagt, dass man mit der Cultur zwar in Kwai (im Usambara) Misserfolge gehabt habe, aber in Victoria in Folge Beschaffenheit frischer Rhizome aus Ceylon bessere Resultate zu erzielen hoffe.

Ipecacuanha striata, die von Psychotria emetica Mutis stammende Droge hat Dethan [4]) von neuem pharmakognostisch untersucht. Hiernach stammt die Wurzel aus Columbien oder Neu-Granada; sie ist 3—6 mm stark und kommt in der Regel in 5—10 cm langen Stücken von gleichmässigem Durchmesser in den Handel. Sie besitzt keine Wülste oder wellenförmige Verdickungen, ist vielmehr mit Längsstreifen versehen, welche die Oberfläche durchfurchen. Der Bruch ist schwarz oder violettroth; der centrale Holzcylinder trennt sich von der Rinde niemals ab. Häufig sind die Wurzeln mit Rhizomfragmenten, oft auch mit bräunlichen, holzigen, wenig verzweigten Stammresten vermischt oder noch damit versehen. Hinsichtlich des äusseren Ansehens ist diese Droge nach allem leicht zu identificiren. Die anatomische Untersuchung zeigte, dass eine Klassificirung der verschiedenen Ipecacuanhadrogen auf Grund des Verhältnisses der Mächtigkeit von Rinde und Holz nicht möglich ist. Im vorliegenden Falle verkleinert sich beispielsweise der Durchmesser des Centralcylinders bei gleichbleibendem Durchmesser der Wurzel nach der Spitze ganz erheblich. Weder Stamm, noch Wurzel oder Rhizom besitzen in der Rinde Amylum oder im Holze Gefässe. Die Wurzel zeigt einen 4—8 schichtigen Kork, welcher aus tangential gestreckten, mit braunem Farbstoff erfüllten Zellen besteht. Die Zellen des Rindenparenchyms nehmen nach der Mitte hin an Grösse ab und sind hier rundlicher. Der Bastring ist geschlossen und gut entwickelt, Raphiden erfüllen Rinde und Bast und treten in besonders grosser Zahl in dem dem Bastgewebe benachbarten Parenchym auf. Sie erscheinen, wenn sie parallel ihrer Längsachse durchschnitten sind, als Packete von Nadeln, im Querschnitt erscheinen

1) Skizze eines südamerik. Forschungsreisenden. Chemist and Druggist 1898, No. 941; d. Apoth.-Ztg. 1898. 2) Kew Bull. 1898, No. 140.
3) Notizbl. d. Kgl. Bot. Gart. Berlin 1898, No. 14.
4) Journ. de Pharm. et de Chim. 1898, No. 8.

sie als granulöse Massen. Das Holz besteht aus einem festen Körper radialer Tracheenstreifen und ist von zweireihigen Markstrahlen durchzogen, deren Zellen getüpfelte Wände besitzen. Die Uniformität des Gewebes wird ausserdem durch kleine Inseln unregelmässig angeordneter Zellen unterbrochen. Das Rhizom zeigt unter einem schwachen Korke ein aus mehreren Reihen etwas kollenchymatöser Zellen bestehendes Hypoderm. Die Endodermis ist sehr deutlich entwickelt. Die peripherischen Zellen des Markes besitzen dicke, getüpfelte Wände; die centralen Zellen sind dünnwandig und lassen Intercellularräume frei. Im Stamm sind die Epidermiszellen verlängert; die Kutikula ist nicht dick. Das Hypoderm ist hier besser ausgeprägt und kollenchymatöser als im Rhizom. Der Durchmesser des Rindenparenchyms verkleinert sich beträchtlich; die Raphiden sind seltener.

Die in Scheibchen geschnittene *Radix Ipecacuanhae* war bei einer Revision wegen eines weisslichen Anfluges auf der Schnittfläche als verschimmelt beanstandet worden. Der weissliche Anflug bestand aber — wie das Mikroskop deutlich zeigte — gar nicht aus Schimmelpilzen, sondern aus Stärke. Caesar & Loretz [1]) geben dafür folgende Erklärung: „Bei der Herstellung des Scheibchenschnittes der Ipecacuanha ist es nothwendig, die Wurzeln etwas zu erweichen, und wenn wir dieselben zur Erreichung dieses Zweckes auch keiner, eine schädliche Extraction bewirkenden, directen Einweichung in Wasser unterwerfen, so müssen die Wurzeln aber doch in feuchte Tücher einige Zeit eingeschlagen werden und quellen dabei auf. Bei dem direct nach dem Schneiden vorgenommenen Trockenprocess schrumpfen die Scheibchen wieder auf ihre natürliche Form zusammen und dabei treten an der Oberfläche Stärkekörnchen heraus, die dann zu einer irrigen Beurtheilung schon einmal Veranlassung geben können".

Verfälschungen der Ipecacuanha mit Polygala-Wurzeln sind jüngst von G. Dethan [2]) beobachtet und botanisch festgelegt worden. Die fraglichen Wurzeln besassen in der That grosse Aehnlichkeit mit Ipecacuanha. Zur Charakteristik diene Folgendes: 1. Polygala violacea St. Hil. (P. odorata). Die frischen Wurzeln riechen nach Wintergrünöl. Die Wurzel ist holzig, dunkelbraun, an der Basis 7—8 mm dick. Die Nebenwurzeln sind gelb, 2—3 mm dick. Die getrocknete Wurzel ist streifig, der von Psychotria emetica Mutis sehr ähnlich, aber im Bruche weiss und mehlig. Andere Wurzelzweige sind gelblich, mehr oder minder gedreht, mehr oder minder glatt, von mehligem Bruch. Die Rinde fehlt theilweise und lässt hier den Centralcylinder sehen. Manche Wurzeln sind an ihrem oberen Ende streifig, am unteren Ende wellig. Im Allgemeinen besitzen die Wurzeln der gestreiften Ipecacuanha des Handels häufig braune starke Zweige mit glatter

---

1) Handelsbericht, Sept. 1898.
2) Journ. de Pharm. d'Anvers LIV, 1898, Febr.

Oberfläche, während die Zweige der P. violacea hell und sanftstreifig, zahlreicher und dünn sind. Der Durchmesser der Rinde gleicht dem des Holzkörpers. Im Querschnitt findet sich ein 4 bis 8 schichtiger brauner Kork, unter welchem ein stärkereiches Parenchym liegt, dessen Zellen an der Peripherie tangential gestreckt, im Innern der Rinde rundlich sind. Der Bast zeigt nichts Charakteristisches, das Holz wird von einreihigen Markstrahlen durchzogen und besitzt zahlreiche weite Gefässe, die im Centrum wie an der Peripherie von gleicher Weite sind. Krystalle sind nicht vorhanden. Nach allem ist die Structur der Wurzel völlig normal. Es wird auch die Anatomie des Stammes und Blattes mitgetheilt. 2. Polygala Caracasana H. B. K. Die Wurzel wird 15—20 cm lang, 2—3 mm dick, sie ist wenig verzweigt, grau bis dunkel, mehr oder minder gedreht, runzelig, mit zahlreichen Streifen versehen, die oft durch kreisrunde Einschnitte unterbrochen sind, welche den Sitz ehemaliger Nebenwurzeln bezeichnen. In den dunkeln und geraden Theilen ähnelt die Wurzel sehr der gestreiften Ipecacuanha, mehr aber noch der Ipecacuanha undulata, sie ist indessen leicht an den Insertionsstellen der Nebenwurzeln wie an den Büscheln dünner und zottiger Zweige zu erkennen, welche manche Wurzeln begleiten. Die Anatomie der Wurzel ähnelt der von P. violacea St Hil., doch nimmt hier das Holz nur ein Drittel des Gesammtdurchmessers der Wurzel ein. In den Kambiumring ragen Bastkegel hinein. Das Holz besitzt nur selten isolirte Gefässe. Die Markstrahlzellen sind grösser als die übrigen, besitzen aber dünnere Wände. Die beiden beschriebenen Polygala-Arten enthalten kein Emetin, wirken nichtsdestoweniger etwas brechenerregend und werden in Venezuela als Brechmittel angewendet. Die Wurzeln, denen sie substituirt werden, sind; Richardsonia Brasiliensis Gomez (Ipecacuanha undulata) und Psychotria emetica (Ipecacuanha striata major; Carthagena-Ipecacuanha). Auch diese Wurzeln werden in der Abhandlung morphologisch und anatomisch beschrieben, doch kann auf die Wiedergabe dieser Notizen hier, als bekannt verzichtet werden.

Der Nachweis von Cyanwasserstoffsäure in Mitchella repens ist R. Fischer [1]) nicht geglückt. Die Pflanze ist ein kleines, immergrünes Gewächs, welches von den Indianern Nordamerikas als Mittel bei Gebärenden, als Diuretikum und Tonikum verwendet wird. Breneiser hatte darin eine saponinartige Substanz gefunden, Greshoff hielt die Pflanze für blausäurehaltig. Zum Nachweis der Blausäure macerirte Verf. einen Theil des Pulvers mit Wasser, einen andern mit angesäuertem Wasser, einen dritten mit Wasser unter Zusatz von etwas süsser Mandelemulsion, doch konnte selbst mit Hülfe der empfindlichen Reaction von Pagenstecher und Schönbein Blausäure in keinem Falle nachgewiesen werden. Dasselbe negative Resultat wurde erhalten, wenn obige Gemische

---

1) Pharm. Review. Vol. XVI, 1898, No. 3.

mit Wasserdämpfen destillirt wurden. Blausäure war also in der Pflanze nicht vorhanden.

Santalaceae.

Ueber Sandelholz und Sandelöl brachte Norman S. Rudolfe[1]) einen Aufsatz. Hiernach kommen von Santalum-Arten in Betracht: *S. album, S. Yasi* und *S. pyrularium*. S. Yasi, die Südseevarietät und S. pyrularium, die Varietät der Sandwichinseln waren früher von Wichtigkeit, haben jetzt aber dem indischen S. album weichen müssen. S. album findet sich in den südlichen Theilen Indiens, besonders in Mysore und Coorg, auch in Madras. In Mysore bildet der Baum Wälder, die dem Gouvernement gehören und durch den Verkauf des Holzes eine gute Einnahmequelle bilden. Die forstmännische Classification des Holzes ist ziemlich complicirt; die besten Preise erzielt das starke Holz der Stämme und Aeste, es wird zu feinen Holzarbeiten, bisweilen auch zur Verbrennung von Leichen verwendet. Eine minder gute Qualität wird „Jajpokal" genannt, die Späne (chips), „Ain chilta" oder „Hatri chilta" genannt, werden von den einheimischen Destillateuren zur Darstellung des Oels verwendet. Die Sägespäne endlich dienen zum Füllen von Riechkissen und als Räucherwerk. Auch die Wurzeln werden ausgegraben und ungefähr so wie zweitklassiges Holz bewerthet. Das meiste Oel, nämlich 5 %, scheint in den Wurzeln enthalten zu sein, doch sind diese so schwer zu zerkleinern, dass sich die Arbeit schlecht belohnt. Nächst der Wurzel liefert das meiste Oel das Holz und zwar eignet sich am besten die zweite Sorte desselben zur Oelbereitung, da diese billiger ist, als das Prima-Holz und sich auch leicht zerkleinern lässt. Die „Chips" sind zur Oelbereitung nicht recht brauchbar, da sie durch das Liegen an der Luft viel Oel verdunsten lassen. Die Art der Destillation durch die Eingeborenen ist sehr primitiv, das erhaltene Oel ist dunkel und für medicinische Zwecke nicht geeignet. Der Apparat besteht aus einem grossen irdenen Kessel als Kocher mit einem darüber gestellten andern Kessel, dessen Rand nach innen gebogen ist. Der untere Kessel wird mit Wasser und ca. 50 Pfund zerkleinerten Sandelholzes beschickt. Wenn das Wasser kocht, steigt der Dampf in den durch den oberen Kessel gebildeten Dom, condensirt sich hier an den Wänden sammt dem Oel, fliesst in den umgebogenen Rand und von hier durch eine kleine Oeffnung nach aussen. Zur vollständigen Erschöpfung des Holzes braucht man ca. zwei Wochen, woher jedenfalls die dunkele Farbe des Oeles kommt. Dieses ist in der Regel leichter, als das in Europa destillirte und besitzt einen stechenderen Geruch; wahrscheinlich werden die schwereren Antheile des Oels garnicht mit überdestillirt. In Indien wird übrigens fast alles Oel sogleich nach der Darstellung verfälscht und zwar mit Leinöl, Sesamöl oder

1) Bull. of Pharm. XII, 1898, No. 8.

Paraffinöl. Es scheint, dass nur das unter Aufsicht von Europäern und mit modernen Einrichtungen gewonnene Oel medicinisch brauchbar ist, doch wird in Indien von Europäern noch kein Oel destillirt, sondern das meiste wird in Europa aus indischem Holze gewonnen. Der Verfasser beschreibt eine Oeldestillation der Vereinigten Staaten, in welcher die Blase mit tausend Pfund gemahlenen Sandelholzes beschickt wird. Das Material kommt auf einen perforirten Boden, unter welchem Wasser zum Kochen gebracht wird. Die Recipienten sind so eingerichtet, dass das Wasser stets in die Blase zurückläuft, während das Oel abgenommen wird. Die völlige Erschöpfung des Holzes dauert mehrere Tage. Das Oel ist klar, hell citronenölfarbig, von höherem spec. Gewicht, als das indische und weit wirksamer als dieses.

Eine neue gerbstoffhaltige Droge stellt der *Cap Sumach* [1]) dar, die Blätter von *Colpoon compressum* Berg (Thesium compressum L. s. Fusanus compressus Murr. s. Osyris compressa A. D. C.), dem sog. Bark Bosh, einem etwa 6 Fuss hohen Busche aus der Familie der Santalaceae, der ausschliesslich in der Capcolonie und in Natal vorkommt. Das Blatt wird unter dem holländischen Namen „Pruim bast" in Südafrika viel als Substitut von Sumach gebraucht. Man sammelt nur die jüngeren Blätter. Nach einer Untersuchung von A. Palmer enthält der Pruim Bast etwa 23 % eines Catecholtannins, das mit Ferrisalzen schwarz-grüne Färbung, mit Bromwasser weisses und mit Kupfersalmiaklösung ein im Ueberschusse des Fällungsmittels lösliches Präcipitat giebt. Dem sicilianischen Sumach steht er an Intensität der Gerbwirkung nicht nach, und wenn auch sein Gerbstoff chemisch differirt, liefert er doch ein ähnliches Leder. Uebrigens giebt die Droge nur helles Leder. Im Handel findet sich auch ein Heisswasserextract. Nach der neuesten Untersuchung von Coaton lassen sich aus dem alkoholischen Extracte hellgelbe Nadeln, die sich in kaltem Wasser fast gar nicht, in heissem Wasser wenig, dagegen leicht in Alkohol lösen und bei 185° in einen dicken Syrup schmelzen, gewinnen. Die chemische Formel scheint $C_{27}H_{30}O_{17}$ zu sein. Der Stoff ist glykosidischer Natur und spaltet sich beim Kochen mit Säuren in Quercetin und Zucker (Dextrosazon). Er steht somit dem Quercitrin nahe, ist aber nicht damit identisch und desshalb von Palmer als Osyritrin bezeichnet. Das eisengrünende Tannin wurde von Palmer als orangefarbige, durchsichtige, hygroskopische, glasartige Masse erhalten, die in wässriger Lösung Eiweiss koagulirt und mit Alkali orangegelbe, an der Luft blutroth werdende Solutionen giebt. Es ist ein Tanninglykosid, das der Chinatannsäure und Chinovatannsäure sehr nahe steht und beim Behandeln mit Säuren Phlobaphene und beim Schmelzen mit Kali Protokatechusäure liefert.

Sapindaceae.

Beiträge zur chemischen und pharmakognostischen Kenntniss

1) Kew Bull. 1898, 133/134.

der Pasta Guarana lieferte E. Kirmsse[1]). Er behandelte zunächst die Guaranapaste nach toxikologischem Verfahren und ermittelte hierbei, dass der Guaranastoff leicht löslich war in Alkohol, weingeisthaltigem Aether und heissem Wasser, schwer löslich in kaltem Wasser und Aether. Bei der Untersuchung der Pasta nach dem Verfahren von Peckolt wurden dessen Angaben im Wesentlichen bestätigt. Bei der Untersuchung nach Dragendorff fanden sich folgende Bestandtheile: Paullinia-Gerbstoff nach drei verschiedenen Extractionsmethoden dargestellt, war mit Leimwasser nicht völlig ausfällbar, enthielt ausser Catechin noch andere in absolutem Alkohol lösliche Bestandtheile und gab bei der Spaltung keinen Zucker. Die Paulliniagerbsäure ist nach den Reactionen identisch mit Catechugerbsäure. Paullinia-Catechin wurde als weisse, feinkrystallinische Masse erhalten, die sich mit dem Catechin der Catechu-Arten übereinstimmend erwies. Der Coffeïngehalt der Samen betrug 3,10 %, der der Pasta 2,70—3,10 %. Der Same von Paullinia sorbilis ähnelt sehr einer kleinen Rosskastanie. Testa aussen braunschwarz mit braunen Resten des Samenträgers. Der Bau der Testa lässt sich als Erkennungsmittel verwenden; er wird eingehend mitgetheilt. Die untersuchte Pasta bestand vorzugsweise aus Theilen des Speichergewebes der Kotyledonen. Zur Unterscheidung von etwaigen Verfälschungen können die Stärkekörner dienen. Diese sind bei Paullinia meist länglichrund, 0,018 mm lang, 0,01—0,02 mm breit, ohne deutliche Schichtung. Die Körner von Aesculus sind oft birnförmig, mitunter auch vieleckig mit abgerundeten Ecken, selten über 0,025 mm lang, undeutlich geschichtet. Bei Koelreuteria sind die Stärkekörner kreisrund, meist 0,006 mm gross. Bei Sapindus fanden sich nur äusserst wenige und sehr kleine Stärkekörnchen.

Sapotaceae.

Ueber die Einsammlung der *Guttapercha* schreibt E. Obach im Imp. Inst.-Journal 4, 137: Die Bäume (Palaquium gutta) werden durchweg gefällt, die Aeste abgehauen und dann ringförmige Einschnitte etwa in fusslangen Abständen angebracht. Der herausquellende Milchsaft gerinnt schnell und wird danach abgekratzt. Bei minderwerthigen Bäumen vollzieht sich das Erhärten des Saftes langsamer, um Verlust zu vermeiden, werden Cocosblätter untergelegt, auf welchen man den angesammelten Saft erhärten lässt. Die Massen werden schliesslich mit oder ohne Wasser erwärmt und auf diese Art erweicht in Kuchenform u. s. w. geknetet. Die Saftausbeute wechselt nach der Jahreszeit und der Art der Einsammlung. Gefällte Bäume sollen mehr hergeben, wie nur eingekerbte. Ein ausgewachsener Baum liefert etwa 2½ Pfund Guttapercha. In betrügerischer Absicht werden Rindenstücke, Sägespähne, Steine u. dergl. eingeknetet.

Grüne Guttapercha, das Product der künstlichen Extraction der Blätter, kommt gegenwärtig in grösseren Mengen auf den

1) Archiv d. Pharm. 1898, 122.

Markt. In Europa übernahm die Firma Moorhouse (Paris)[1]) den Generalverkauf. Sie theilt mit, dass das Präparat, das Extract der Blätter der Isonandra ist und dieselben Eigenschaften wie die gewöhnliche Guttapercha besitze, vor dieser aber eine grössere Constanz der Qualität voraushabe. Das Präparat bedarf keiner Reinigung und ist ausserordentlich fest und elastisch. Die grüne Farbe rührt vom Chlorophyll der Blätter her und kann durch die gewöhnlichen chemischen Verfahren leicht geändert werden. Nach allem scheint die fragliche Guttapercha in der That eine sehr gute Waare darzustellen.

Ueber *Balatin* von G. Fox[2]). In der Société de dermatologie de New-York legte Fox eine Probe Balatin vor. Es ist das natürliche Product eines Baumes aus Südamerika und stellt einen weissen, flüssigen Crème vor, der auf der Haut zu einem durchsichtigen, biegsamen, undurchdringlichen Ueberzug eintrocknet. Die Flüssigkeit reizt durchaus nicht, selbst nicht bei Application auf wunde Stellen. Der Crème mischt sich mit Wasser, wird aber durch Alkohol und Chloroform koagulirt; er hat einen eigenthümlichen Geruch, der von einer Essiggährung herrührt, die man ohne Zweifel vermeiden kann.

Schizomycetes.

Zur Morphologie der Hefezellen von Ernst Küster[3]).

Scitamineae.

Eine sehr wichtige Aufgabe stellt sich nach Henry den französischen Botanikern in Feststellung des botanischen Ursprunges der verschiedenen Arten *Tonkinesischer Cardamomen*, von denen mindestens drei Sorten im Handel vorkommen, hinsichtlich deren wir übrigens auch keine Beschreibungen oder Abbildungen besitzen. Ueberhaupt giebt es noch eine Reihe von dunklen Punkten in Bezug auf die Abstammung altbekannter ostasiatischer Drogen. Die Botaniker, welche diese Gegenden bereisen, bringen eine Reihe neuer Genera und Species mit heim, scheinen aber hinsichtlich altbekannter Heilmittel Alles für erledigt anzusehen. Die neuesten Reisenden in Tibet und Westchina haben sich z. B. niemals Mühe gegeben, sich Exemplare der Rhabarberpflanze zu verschaffen, obschon sie die Präparation der Wurzel verschiedentlich beobachteten.

Corarima-Kardamom ist eine im tropischen Afrika weit verbreitete Sorte. Eine Beschreibung findet sich in der jüngst herausgegebenen Flora of tropical Africa, Vol. VII, pt. 2, S. 308. Die Stammpflanze ist Amomum angustifolium Sonnerat; unter dem Namen A. Danielii ist sie in Bot. Mag. t. 4, 764 abgebildet. Wie Mahon[4]) den Kew. Gärten aus Zomba in Britisch Central-Afrika

1) d. Tropenpflanzer, 1898, No. 2. 2) Ann. de Derm. durch Bullet. génér. de Thérap. 1898, 23./8. 3) Apoth. Zeitung 1898, S. 439.
4) Kew. Bull. 1898, No. 142.

schreibt, ist die Pflanze dort an allen Flussläufen gemein; sie blüht im November; die Samen besitzen einen ausgesprochenen Gewürzgeschmack, der sich beim Trocknen verstärkt. Die Eingeborenen geniessen gelegentlich die reife Frucht und benutzen die Samen als Gewürz. Die Pflanze ist ein in die Augen fallendes, bis 15 engl. Fuss hohes Gewächs, mit häufig zu dreien zusammenstehenden scharlachrothen Früchten. Die Blüthen sind gelborangefarben mit rosarothen Stellen; sie stehen in so dichten Büscheln, dass man sie zusammen nicht pressen kann. Die Wurzeln besitzen einen schwach ingwerartigen Geschmack, die Blätter sind aromatischer.

Die Ingwercultur auf Jamaica wurde von Kilmer[1]) beschrieben.

Ueber Ingwerextract berichtete Idris[2]) vor der British Pharm. Conference in Belfast. Es ist bekannt, dass alkoholisches Ingwer-Extract, sogenanntes „Gingerin", nicht sämmtliche aromatischen Principien der Wurzel enthält, da das meiste ätherische Oel sich mit dem Alkohol, wenn dieser abdestillirt wird, verflüchtigt. Idris hat nun im Aceton ein besseres Erschöpfungsmittel gefunden, da dieses schon bei 56° siedet und mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar ist. Der Apparat, welchen er benutzt, ist eine Modification des Soxhlet'schen. Durch Aceton wird in der That sämmtliche aromatische und scharfe Substanz des Ingwers erschöpft und beim Abdestilliren des Acetons aus dem Auszuge wird sämmtliches ätherische Oel wiedergewonnen; die letzte Spur Aceton wird aus dem Extract durch Agitiren mit etwas Wasser entfernt. Das so dargestellte Extract ist eine dunkelbraune Masse von vollem Ingwer-Aroma und intensiver Schärfe. Es ist leicht löslich in Alkohol. Beim Destilliren mit Dampf geht das gelbe Ingwer-Oel über. Die verschiedenen flüssigen Ingwerpräparate können aus dem Extract mit Leichtigkeit hergestellt werden.

Scrophularineae.

Folia Digitalis. Gehe & Co. schreiben[3]): „Für die Werthbestimmung der Folia Digitalis ist die Ermittelung des Digitoxingehaltes nach dem Keller'schen Verfahren von gewisser Bedeutung geworden. Vor einer Ueberschätzung derselben möchten wir aber warnen. Die Wirkung der Digitalis beruht nicht allein auf dem Digitoxingehalt, sondern sie ist durch die Summe aller Stoffe, unter denen den Geruchsprincipien sicher eine nicht unwesentliche Bedeutung zukommt, bedingt. Wie anders wäre es sonst zu erklären, dass gewiegte ärztliche Praktiker am liebsten die getrockneten, frisch zerkleinerten Blätter in Oblaten nehmen lassen, statt zum Infusum oder gar zur feinen, schon lange wegen der unsicheren Wirkung perhorrescirten Pulverform zu greifen. Nach

1) Amer. Drugg. and Pharm. Record. 1898, No. 2. 2) Pharm. Journ. 1898, Aug. 13. 3) Handelsber. v. Gehe u. Co. 1898, April.

den uns von ärztlicher Seite auf Grund vielfacher Anwendung gewordenen Mittheilungen verliert das feine Pulver selbst bei sorgfältiger Aufbewahrung schon innerhalb eines Vierteljahres erheblich an Wirksamkeit. Dem gegenüber erscheint es nicht uninteressant, zu erwähnen, dass unsere Prüfung hinsichtlich des Gehaltes an Digitoxin im Pulver auch bei sorgloser Aufbewahrung mit Keller's Erfahrungen übereinstimmt. Frische Thüringer, grobgestossene Blätter ergaben bei drei Analysen einen Gehalt von 0,26 %, 0,265 %, 0,26 %, im Mittel 0,261 % Reindigitoxin. Dasselbe Pulver, ein Vierteljahr im einfachen Papierbeutel der frischen Luft ausgesetzt, hatte noch 0,25 % Digitoxin. Am Krankenbett versagte dieses Pulver, wie nicht anders zu erwarten war. Man wird deshalb die Bestimmung des Arzneibuches „nicht über ein Jahr aufzubewahren“ wohl auch in Zukunft lieber beibehalten“.

Als Ursache der Herabminderung der Wirkung von Folia Digitalis glaubt Brissemoret[1]) zum Theil das langsame Absterben der in den Digitalisblättern vorhandenen oxydirenden Fermente betrachten zu dürfen. Er schliesst dies daraus, dass die getrockneten Blätter nach einem Jahre noch ebenso viel oxydirende Fermente enthielten, wie zu Anfang, dass die oxydirende Kraft derselben aber nach und nach sich vermindert, um schliesslich gänzlich zu verschwinden. In derselben Weise vermindert sich bekanntlich auch der therapeutische Werth der Droge.

Die chemischen Inhaltsstoffe der Digitalisblätter wurden durch M. Cloetta[2]) einer erneuten Controle unterworfen. Derselbe zieht aus seinen Arbeiten Schlüsse, die sich mit den Resultaten anderer Forscher z. Th. zwar decken, die durch ihre der praktischen Pharmacie sehr nahe liegende Nutzanwendung eine wörtliche Wiederholung aber wünschenswerth erscheinen lassen. Cloetta sagt: „Zwischen Blättern und Samen der Digitalis bestehen bezüglich ihrer qualitativen Zusammensetzung keine tiefgreifenden Differenzen. Die Bestandtheile der Blätter, das Digitonin, Digitalin, Digitoxin und der Farbstoff sind identisch mit den in den Samen vorkommenden Substanzen. Es bliebe somit als Differenz zu Gunsten der Samen nur das Digitaleïn übrig. Da diese Substanz äusserst schwierig von dem Digitonin einerseits und dem Digitalin andererseits zu trennen und überhaupt kein wohlcharakterisirter Körper ist, so will ich die Anwesenheit minimaler Mengen desselben in den Blättern nicht absolut in Abrede stellen; die Darstellung wird schwerlich Jemand gelingen. Die Hauptsache ist die, dass die quantitativen Verhältnisse der einzelnen Bestandtheile verschoben sind. In den Samen herrscht als wirksame Substanz das Digitalin vor, das Digitoxin findet sich nur in unbedeutender Menge; in den Blättern dagegen tritt das Digitalin zu Gunsten des Digitoxins stark zurück. Für die klini-

1) Journ. de Pharm. et Chim. 1898, VIII, 10.
2) Archiv f. exp. Pathol. u. Pharm. 1898, 427.

sche Betrachtung der Digitaliswirkung ist dieses Resultat durchschlagend; denn da das Digitoxin eine etwa fünfmal stärkere Wirkung besitzt als das Digitalin, so ergiebt sich, dass theoretisch das Digitoxin denselben Effect hervorbringen muss, wie ein ihm an Gehalt entsprechendes Infus der Blätter. Damit dürfte auch der Streit über die quantitativ vergleichende Wirkung von Digitalinum verum und Infus hinfällig werden, weil es sich einfach um incommensurable Grössen handelt." Zum Schlusse macht Cloetta noch auf Folgendes aufmerksam: Bei den vielen Trennungsversuchen, die er im Laufe vorstehender Arbeit vorgenommen hat, ist ihm stets aufgefallen, wie enge sich das Digitonin an das Digitoxin anschliesst; dasselbe geht ja sogar noch theilweise in die Aetherlösung über. Dieses Verhalten ist nun wohl kein zufälliges, sondern ein zweckmässiges: das sehr leicht lösliche Digitonin erleichtert den Uebergang des wasserunlöslichen Digitoxins in wässerige Lösungen. Damit erklärt es sich auch, warum wir mit einem klar filtrirten wässerigen Infus, wo von aufgeschwemmten Substanzen nicht die Rede sein kann, denselben pharmakologischen Effect erzielen, wie mit einer alkoholischen Tinctur [1]).

Digitoflavon, ein Farbstoff der Digitalisblätter wurde von Kiliani beim Ausschütteln der Blätter mit Aether als regelmässiger Begleiter des Digitoxins gefunden und später durch Fleischer rein dargestellt und genauer charakterisirt [2]). Es ist kein Glykosid, sondern ein Farbstoff, der voraussichtlich auch zu den Digitalisglykosiden in keiner Beziehung steht. Dagegen ist es nahe verwandt mit den vielfach untersuchten Körpern der Quercetinreihe. Voraussichtlich ist das Digitoflavon ein dreiwerthiges Phenol von der Formel $C_{15}H_{10}O_6 + H_2O$.

Der Gehalt an Zucker und Feuchtigkeit der Flores Verbasci beträgt nach Schneegans [3]) im Mittel 10,4 % Invertzucker und 10 % Feuchtigkeit. Daneben fanden sich wechselnde, geringe Mengen von Rohrzucker. Zur Untersuchung gelangten die Blüthen der drei letzten Jahre. Dieselben wurden bei 100° getrocknet, gewogen und mehrmals mit siedendem Wasser ausgezogen. Der durch Zusatz von Bleiessig von Eiweissstoffen befreite Auszug wurde nach Beseitigung des Bleiüberschusses durch kohlensaures Natrium mit Fehling'scher Lösung titrirt. Durch Extraction mit Aether lieferten die Blüthen 1,5 % eines grünlichen, schmierigen Extractes, das aus Fett, neben wenig freien Fettsäuren und einer Spur ätherischen Oeles besteht. In den Samen wurde ein alkaloïdartiger Körper gefunden, dessen nähere Untersuchung noch bevorsteht.

---

1) Nach einer Angabe von C. Keller gehen in ein Infus der Blätter von 1 : 10 Wasser ²/₃ des in den Blättern enthaltenen Digitoxins über.

2) Dissert. Freiburg 1898. d. Südd. Apoth. Ztg. 3) Journ. der Pharm. v. Elsass-Lothr. 1898, 1.

Smilaceae.

Radix Sarsaparillae. Eine am Amazonenstrome gesammelte Wurzel erwies sich, wie Hartwich[1]) auf der Düsseldorfer Naturforscherversammlung mittheilte, hinsichtlich ihrer Inhaltsstoffe verschieden von der officinellen Sarsaparillawurzel. Anstatt Stärke wurde in jener Wurzel Zucker angetroffen; Calciumoxalat fehlte.

Eine andere interessante *Sarsaparillwurzel* hat C. Hartwich[2]) auf Wunsch des Handelshauses B. Siegfried in Zofingen untersucht. Die Wurzel stammte aus Mexiko und bildet in ganz abnormer Weise Elemente des Gefässbündels. Dies Bestreben schreitet einmal normal, von der Peripherie centripetal, und das andere Mal abnorm, centrifugal vom Centrum gegen die Peripherie vor, wobei ausserdem an den Stellen, wo die isolirten Gefässe im Mark entstehen, sich an deren Stellen selbständige, tetrarche Bündel entwickeln. Die Ursachen dieser Abnormität konnten nicht ganz aufgeklärt werden, weil nur Bruchstücke der Wurzel vorlagen.

Solanaceae.

Die Blätter von Datura Stramonium, Atropa Belladonna und Hyoscyamus niger haben Schlotterbeck und van Zwaluwenberg[3]) einer vergleichenden anatomischen Studie unterzogen, um Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Drogen im gepulverten Zustande zu erhalten. Die Resultate sind folgende: *Stramonium.* Das ganze Blatt ist glatt, lappig gebuchtet, an der Basis ungleich, mit rundlichen Perforationen versehen. Die Mittelrippe tritt an der Unterseite stark hervor. Im Pulver sind charakteristisch die langen Palissadenzellen, die sternförmigen, nur gelegentlich kubischen Krystalle, die dickwandigen, drüsigen Haare. *Belladonna,* Blatt breit eiförmig, in den Stiel auslaufend, ganzrandig, glatt. Das Pulver enthält runde, mit Krystallsand oder nadelförmigen Krystallen (Raphiden) erfüllte Zellen. *Hyoscyamus.* Blatt behaart, tief bogig, stengelumfassend. Im Pulver bemerkt man prismatische oder Zwillingskrystalle, seltener sternförmige Krystalle. Die Pulver werden direkt in Chloralhydratlösung untersucht, ohne dass sie vorher eingeweicht wurden.

Der Alkaloïdwerth der Belladonna-Blätter wurde von Puckner[4]) studirt. Aus seinen Versuchen sowie aus den in der Litteratur zerstreuten Resultaten geht hervor, dass Belladonna-Blätter im Durchschnitt 0,3 % Alkaloïd enthalten. Der Verfasser empfiehlt, dass die Blätter und Spitzen während oder nach der Blüthezeit gesammelt werden, da auf diese Weise durch die Anwesenheit der Blüthen oder Samenkapseln das vollentwickelte

---

1) Schweiz. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 1898, No. 37; Apoth. Ztg. 1898; No. 101. 2) Schw. Wchschr. f. Chem. u. Pharm. 1897, 500. 3) Pharm. Archives 1898, No. 1. 4) Pharm. Review 1898, No. 9.

Blatt besser erkannt und von dem werthlosen jungen Blatte unterschieden werden kann. Er schlägt vor, einen Alkaloïdgehalt der Blätter von 0,35 bis 0,4 % zu fordern und Blätter mit höherem Alkaloïdgehalt durch Mischen mit schwächer alkaloïdhaltigem auf diese Norm zu reduciren.

Die Chemie der Atropin-Alkaloïde wurde aus Anlass der in neuerer Zeit herrschenden Verwirrung in der modernen Nomenklatur in sehr anziehender Weise von A. Pinner besprochen. Der ausführlichen Abhandlung entnehmen wir Folgendes: Das Atropin wurde zuerst von Apotheker Mein in völlig reinem krystallisirtem Zustand dargestellt. Etwas später gewannen Phil. Lor. Geiger und L. Hesse Atropin aus Atropa Belladonna, Hyoscyamin aus Hyoscyamus niger und Daturin aus Datura Stramonium und Liebig ermittelte bald darauf ganz richtig die chemische Zusammensetzung des Alkaloïds. v. Planta stellte 1850 die Identität von Atropin und Daturin fest. In der Belladonna vermuthete man damals schon neben dem Atropin das Belladonnin, das man nur als schmierige, unreine Masse kannte. 1863 fand K. Kraut, dass sich Atropin $C_{17}H_{23}NO_3$ beim Kochen mit Barytwasser in Tropin und Atropasäure zersetzte; ein Jahr später ermittelte Lossen, dass hierbei jedoch nicht zuerst Atropasäure $C_9H_8O_2$, sondern Tropasäure $C_9H_{10}O_3$ entstehe und dass ersteres sich erst aus letzterem durch Zersetzung unter Abspaltung von Wasser bilde, $C_9H_{10}O_3 = C_9H_8O_2 + H_2O$, mithin die Zerlegung des Atropins nach vorausgegangener Wasseraufnahme nach folgender Gleichung erfolge:

$$C_{17}H_{23}NO_3 + H_2O = C_8H_{15}NO + C_9H_{10}O_3.$$

Die Schwierigkeit der Darstellung des krystallinischen Hyoscyamins verhinderte längere Zeit dessen eingehendere Untersuchung. Kletzinski gab als Zusammensetzung 1865 $C_{15}H_{17}NO$ an; H. Höhn und E. Reichardt die Formel $C_{15}H_{23}NO_3$. Letztere fanden, dass sich die Base beim Kochen mit Barytwasser spalte und zwar in das basische Hyoscin von der angeblichen Zusammensetzung $C_6H_{13}N$ und in die der Tropasäure analog zusammengesetzte Hyoscinsäure $C_9H_{10}O_3$. Später zeigte Ladenburg jedoch, dass das Hyoscyamin von derselben Zusammensetzung wie das Atropin sei; es sei mit demselben isomer, aber nicht identisch, dagegen seien seine Zerfallproducte Hyoscin und Hyoscinsäure identisch mit den Zerfallproducten des Atropins, dem Tropin und der Tropasäure. 1878 isolirten F. v. Müller und L. Rummel aus der australischen Duboisia myoporoides das ölfarbige, gelbliche Duboisin, dessen Identität mit Hyoscyamin Ladenburg 1880 nachgewiesen zu haben glaubte. Derselbe führte weiter aus, dass das aus Datura Stramonium gewonnene Daturin ein Gemisch von Hyoscyamin und Atropin sei. Im rohen Hyoscyamin käme neben diesem Alkaloïd noch ein zweites isomeres vor, dass er Hyoscin nannte und das keinesfalls mit dem von Höhn und Reichardt ebenso genannten basischen Zerfallproduct des

Hyoscyamin verwechselt werden darf. Man hatte also 1880 3 Alkaloïde gleicher Zusammensetzung. 1. Hyoscyamin in Duboisia myoporoides, in Hyoscyamus niger und Datura Stramonium. 2. Hyoscin in Hyoscyamus niger. 3. Atropin in Datura Stramonium und Atropa Belladonna. 1879 glückte es Ladenburg, aus den Zersetzungsproducten des Atropins, dem Tropin und der Tropasäure, ersteres wieder aufzubauen. 1888 widerrief genannter Forscher seine frühere Ansicht bezüglich der Identität des Hyoscyamins mit dem Duboisin und gab an, dass letzteres mit seinem Hyoscin identisch sei. Zu gleicher Zeit isolirten E. Schmidt und H. Henschke aus Scopolia japonica Atropin, Hyoscyamin und Hyoscin. Inzwischen hatte man bei der Darstellung des Atropins im grossen aus Belladonna erkannt, dass man neben diesem Alkaloïd stets mehr oder weniger Hyoscyamin erhielt und unterschied im Handel zwischen leichtem Atropin, das nichts anderes als unreines Hyoscyamin war, und schwerem Atropin, dem eigentlichem in kleinen, derben, dichten und deshalb schweren Prismen krystallisirenden Atropin, während das Hyoscyamin in feinen leichten Nädelchen sich präsentirt. — Ernst Schmidt theilte 1887 auf der Naturforscherversammlung in Wiesbaden mit, dass er den Uebergang von Hyoscyamin in Atropin beim Erhitzen des ersteren auf 115—120° beobachtet habe, 1888 machte W. Will die damals geradezu verblüffende Thatsache bekannt, dass das Hyoscyamin sich sehr leicht in Atropin verwandeln lasse, und zwar sowohl durch Erhitzen auf 109—110°, als auch durch Behandeln mit Alkalien oder Alkalicarbonaten bei etwas höherer Temperatur und könne man, je nach den Arbeitsbedingungen, aus Belladonna entweder ausschliesslich Hyoscyamin oder ausschliesslich Atropin oder ein Gemenge beider Basen gewinnen. Durch die Erkenntniss des leichten Uebergangs des Hyoscyamins in Atropin gewann die Ueberzeugung rasch an Boden, dass nicht nur in Belladonna, sondern auch in Hyoscyamus niger und in Datura Stramonium hauptsächlich Hyoscyamin enthalten ist und dass erst bei der gebräuchlichen Darstellung des Atropins bei der Berührung mit Alkalien sich Atropin bildet.

Das Belladonnin wurde erst im Jahre 1884 von zwei Seiten und zwar von Ladenburg und Roth und G. Merling näher untersucht und für ein Gemisch jener Alkaloïde gehalten. Später gab 1893 Hesse an, dass das Belladonnin durch Einwirkung von Salzsäure aus dem Apoatropin $C_{17}H_{21}NO_2$ entstehe, welches früher durch Säureeinwirkung aus dem Atropin dargestellt worden war. 1892 fand E. Schmidt, dass das im Handel vorkommende Ladenburgsche Hyoscin nicht der ihm zugesprochenen Zusammensetzung $C_{17}H_{23}NO_3$, sondern der $C_{17}H_{21}NO_4$ entspräche und schlug vor, die aus Scopolia atropoides gewonnene Base Scopolamin zu nennen. Dieselbe wurde analog dem Atropin in Tropasäure und Scopolin $C_8H_{13}NO_2$ zersetzt. Diese Entdeckung wurde unabhängig von Schmidt durch O. Hesse bestätigt; er gab an, dass Handelsproduct Hyoscin $C_{17}H_{21}NO_4$ durch Barytwasser in Tropasäure und

das bas. „Oscin“ $C_8H_{13}NO_2$ zerlegt werde. Neben Hyoscin alias Scopolamin fand Hesse in dem Merckschen Scopolamin ein mit diesem isomeres, bei 37° schmelzendes, mit 2 Mol. Krystallwasser krystallisirendes Alkaloïd $C_{17}H_{21}NO_4$, das auf die Ebene des polarisirten Lichtes nicht einwirkt, während Hyoscin nach links dreht. Schmidt gab an, dass dieses Atroscin nicht in der Pflanze präformirt sei, sondern mit dem von ihm aus Scopolamin alias Hyoscin durch Einwirkung von Alkalien und Silberoxyd bereiteten „inaktiven Scopolamin“ identisch sei. Das bromwasserstoffsaure Hyoscin wurde als Hyoscinhydrobromid in die dritte Ausgabe der deutschen Pharmakopöe aufgenommen und 1895 im Nachtrage zu dieser in Scopolamin hydrobromic. umgetauft. Von den verschiedenen Solaneenalkaloïden erwiesen sich mithin nur noch Hyoscyamin und Atropin von gleicher Zusammensetzung: $C_{17}H_{23}NO_3$, die anderen dagegen in naher Beziehung zu diesen stehend, jedoch anders zusammengesetzt. E. Merck theilte indess 1893 mit, dass er in Duboisia myoporoides neben Hyoscyamin und Hyoscin ein drittes Alkaloïd von der Zusammensetzung $C_{17}H_{23}NO_3$ entdeckt habe, dass er Pseudohyoscyamin nannte; es unterscheidet sich von Hyoscyamin und Atropin durch seinen weit höheren Schmelzpunkt von 134°. Hinsichtlich der keineswegs gänzlich klargestellten Chemie der Atropinalalkaloïde kann als sicher festgestellte Thatsache angenommen werden, dass in den verschiedenen Solanaceen aus den Gattungen Atropa, Hyoscyamus, Datura, Mandragora, Solanum, Anisodus mindestens zwei Alkaloïde enthalten sind, von denen das eine $C_{17}H_{23}NO_3$, das andere $C_{17}H_{21}NO_4$ zusammengesetzt ist, so dass das zweite als Oxydationsproduct des ersten betrachtet werden kann. Das erstere, das Hyoscyamin, verwandelt sich leicht durch Einwirkung von Alkalien in das isomere Atropin, letzteres scheint in geringer Menge auch in einzelnen der genannten Pflanzen direct vorzukommen, jedoch ist es ebenso leicht möglich, dass in der lebenden Pflanze stets nur Hyoscyamin enthalten ist und das Atropin nachträglich in den abgestorbenen Pflanzentheilen sich bildet. Die zweite Base ist das Hyoscin alias Scopolamin, welches durch Alkalien anscheinend eine ähnliche Umwandlung erleidet, wie das Hyoscyamin und dabei in inactives Scopolamin oder Atroscin übergeht. Hyoscyamin, wie Atropin vermögen sich unter Abspaltung von Wasser in Apoatropin oder Atropamin zu verwandeln, dieses wandelt sich wieder in das ihm isomere Belladonnin $C_{17}H_{21}NO_2$ um. Letzteres verdankt wahrscheinlich der Zersetzung des Atropins seine Entstehung. — Angesichts der schwierigen Reindarstellung der genannten Alkaloïde ist es begreiflich, dass die im Handel vorkommenden Präparate fast stets Gemenge der oben erwähnten Alkaloïde sind, vorausgesetzt, dass nicht die Pharmacie völlige Reinheit fordert. So enthält beispielsweise das käufliche Hyoscyamin mehr oder minder grosse Mengen von Atropin. Das Scopolamin (Hyoscin) enthält neben optisch activem Hyoscin auch das inactive (Atroscin) und kleine Mengen Hyoscyamin in Atropin,

während das Duboisin neben Hyoscyamin Hyoscin und noch andere, nicht genügend erforschte Alkaloïde enthält. Die Alkaloïde $C_{17}H_{23}NO_3$, sowie $C_{17}H_{21}NO_4$ sind Verbindungen, welche aus einer Säure und einer Base unter Abspaltung von Wasser entstanden gedacht werden können. Das Atropin bildet sich aus Tropin $C_8H_{15}NO$ und Tropasäure $C_9H_{10}O_3$ $C_8H_{15}NO + C_9H_{10}O_3 = C_{17}H_{23}NO_3 + H_2O$ und das bis jetzt künstlich noch nicht dargestellte Hyoscin alias Scopolamin aus Oscin (oder Scopolin) $C_8H_{13}NO_2$ und Tropasäure $C_8H_{13}NO_2 + C_9H_{10}O_3 = C_{17}H_{21}NO_4 = H_2O$. Die chemische Natur des Tropins, eines Pyridinderivates ist noch nicht genau ermittelt; noch weniger untersucht ist die des Oscins $C_8H_{13}NO_2$, dagegen kennt man aber genau die chemische Natur der Tropasäure, die sich von der sogenannten Hydracylsäure ableitet, die der Milchsäure gleich zusammengesetzt ist und der Formel CH_2OHCH_2COOH entspricht, indem in dieser Phenyl an Stelle von H in CH_2 getreten ist, so dass jener die Konstitution

$$\begin{array}{l} CH_2OHCHCOOH \\ \quad\quad\;\; | \\ \quad\quad C_6H_5 \end{array} = C_9H_{10}O_3$$

zukommt. Unter Wasserabgabe geht die Tropasäure in Atropasäure

$$\begin{array}{l} CH_2 = CCOOH \\ \quad\quad\quad\; | \\ \quad\quad\; C_6H_5 \end{array} = C_9H_8O_2$$

über.

Hyoscyamin und Atropin spalten auch leicht Wasser ab und gehen über in Verbindungen des Tropins mit der Atropasäure $C_8H_{15}NO + C_9H_8O_2 = C_{17}H_{21}NO_2 + H_2O$, das heisst in Apoatropin oder Atropamin bz. Belladonnin. Es liegt nahe, aus Tropin und solchen Säuren, die der Tropasäure ähnlich sind, dem Atropin ähnliche, in der Natur nicht vorkommende Verbindungen herzustellen, ein solcher Körper ist z. B. schon das Ladenburgsche Homatropin $C_{16}H_{21}NO_3$, das aus Tropin und Phenylglykolsäure oder Mandelsäure $C_6H_5CHOHCOOH = C_8H_8O_3$ bereitet wird. Ist einmal die chemische Natur des Tropins völlig aufgeklärt, so wird wohl eine Mannigfaltigkeit von atropinähnlichen Alkaloïden das Ziel der Darstellung sein [1]).

Ueber Capsicumarten wurde, angeregt durch einen im December in der Pharm. Society gehaltenen Vortrag, im „Chemist and Druggist“ [2]) eine mit Abbildungen versehene Abhandlung über die Handelssorten gegeben. Die Gattung Capsicum hat ca. 50 Arten; die Früchte einer und derselben Art wechseln in Form, Grösse und Farbe häufig so stark, dass ihre Identificirung sehr schwierig ist. Das Heimatland der meisten Arten scheint Amerika zu sein. Die grösste Handelssorte kommt aus Natal und ist als

1) Centralbl. für praktische Augenheilkunde XX, 1—9.
2) Chem. and Drugg. No. 930, 1898.

„Schoten-Pfeffer“ bekannt. Die Frucht ist von verschiedener Form, Grösse und Farbe, sie ist 2—3fächerig und enthält zahlreiche, grosse Samen. Sie stammt von Capsicum annuum. — Die Bombay-Früchte sind gelb bis roth, viel kleiner als vorige, aber mit ebenso grossen Samen; Kelch gezähnt. Sie stammen von einer Varietät von C. annuum. — Die Japan-Sorte ist von den kleineren Früchten die hellste und durchsichtigste. Sie ist weniger scharf als die folgenden Sorten und stammt wahrscheinlich von C. minimum (C. frutescens). Die Samen sind heller und kleiner als die der Zanzibar- und Sierra-Leone-Sorten. — Sierra-Leone-Pfeffer ist kleiner als der japanische und sorgfältiger behandelt als die Zanzibar-Sorte. Letztere ist die kleinste, ähnelt aber der vorigen in Gestalt und Farbe derart, dass man beide als einer Art und zwar jedenfalls C. frutescens angehörig, betrachten kann. Die Zanzibar-Waare ist die Hauptwaare des Londoner Markts. Sie ist intensiv roth, mehr oder weniger mit Stielen verunreinigt. Sie wird nach der Reinheit, Schärfe und Farbe sortiert. Die Sierra-Leone-Waare ist schärfer, ihr Hauptplatz ist Liverpool. Besser bewerthet wird die japanische Sorte, die zwar nicht sehr scharf, aber sorgfältig geerntet und verpackt ist und gut aussieht. Die beste Waare ist die aus Natal, sie liefert den feinsten Cayenne-Pfeffer. Ostindische Sorten erzielen nur niedrige Preise.

Eine Revision der Gattung Capsicum ist von Irish[1]) vorgenommen worden. Er reducirt alle im Index Kewensis aufgeführten 54 Arten mit Ausnahme von vierzehn, welche er nicht gesehen hat, auf zwei, nämlich Capsicum annuum und C. frutescens. Die erstgenannte Art theilt er in die Varietäten conoides, fasciculatum, acuminatum, longum, grossum, abbreviatum und cerasiforme, von letzterer unterscheidet er nur die typische Art und die Varietät baccatum. Jede dieser Varietäten wird wieder in mehrere Formen getheilt. Nach den Figuren und dem beschreibenden Text zu urtheilen scheinen die Japanischen Chillies mit der orangerothen Form der Varietät conoides von C. annuum übereinzustimmen; der Nepantpfeffer scheint zu der Varietät acuminatum von C. annuum zu gehören. Der süsse spanische Pfeffer, wie die ungarische Paprika bilden die Varietät grossum, der Cayennepfeffer oder die Chillies des englischen Handels ist endlich der Art C. frutescens zuertheilt, wie der Referent des Ph. Journ. glaubt, mit Unrecht. Keine der Illustrationen gleicht völlig der grossen englischen Handelssorte, die augenscheinlich unter C. annuum, Var. longum gehören soll, obgleich keine Frucht unter diesem Namen so breit abgebildet ist. Werke über Medicinalpflanzen scheint der Verfasser nicht berücksichtigt zu haben, so dass es nicht möglich ist, die in der Arzneikunde gebräuchlichen Sorten nach der Arbeit von Irish zu identificiren.

Capsaicin, das wirksame Princip des spanischen Pfeffers, hat

1) Report, Missouri Bot. Gard. 1898, 53; durch Ph. Journ. 1898, No. 1477.

K. Micko[1]) als einen einheitlichen, wohlcharakterisirten chemischen Körper aus den Früchten von Capsicum annuum isolirt. Die Formel desselben lautet im Gegensatz zu früheren Angaben $C_{35}H_{32}NO_4$. Ein zweiter wirksamer Stoff konnte aus den Capsicumfrüchten nicht isolirt werden.

Die Blüthen von Datura alba hat Hesse untersucht. Er berichtete im Württembergischen Bezirksverein des V. D. Chem.[2]) darüber etwa Folgendes: Datura alba wird in Süddeutschland als Zierpflanze vielfach wegen ihrer schönen Blüthen cultivirt, die einen angenehmen äusserst intensiven Geruch besitzen. Diese Blüthen finden jedoch dort nur zu Todtenkränzen und dergl. Verwendung. In China und Indien, wo die Pflanze einheimisch ist, werden sie dagegen zu Heilzwecken verwendet, aber auch zu verbrecherischen Zwecken. Frank Brown in Hongkong hat die Blüthen untersucht und als den hauptsächlich wirksamsten Bestandtheil derselben das Hyoscin erkannt. Hesse kann die Angaben Brown's bezüglich des reichlichen Vorkommens von Hyoscin in diesen Blüthen nur bestätigen. Hesse legte bei dieser Gelegenheit eine grössere Menge von Hyoscinhydrobromid vor, das aus den Blüthen gewonnen war und führte aus, dass dieses Hyoscin frei von Atroscin sei, während das aus Scopolia atropoides gewonnene und unter dem Namen Scopolamin offizinelle Alkaloïd ein Gemenge von Hyoscin und Atroscin sei. Letzteres Alkaloïd habe er aus dem käuflichen Scopolaminhydrobromid sehr schön krystallisirt und in reichlicher Menge darstellen können.

Ueber die Zubereitung des Tabak. In der holländischen Zeitschrift „de Natuur" 1897, Heft 9 bis 12, macht C. J. Koning in Bussum die Resultate seiner Untersuchungen über Holländischen Tabak bekannt[3]).

Der Nikotingehalt des Tabaks bedingt nach den neuesten Untersuchungen von C. C. Keller[4]) durchaus nicht allein die kräftige Wirkung (die Stärke) desselben. Dies ergiebt sich aus dem Befunde der kräftigsten Havannas, die z. Th. nur 1,971 % Nikotin enthielten gegenüber 2,33 % anderer Sorten, und in sehr augenfälliger Weise auch aus dem Resultate der Untersuchung drei türkischer Cigarettentabake, von welchem der „leichteste" am meisten (3,499 %), der „stärkste" am wenigsten (2,333 %) Nikotin aufwies. Zwei Sorten officineller, nicht fermentirter Fol. Nicotianae enthielten 2,106 und 2,851 % Nikotin. Bemerkenswerth ist jedenfalls der hohe Nikotingehalt mancher Rauchtabake von denen 9 Sorten im Durchschnitt etwa 2,7 % Nikotin enthielten. Zur quantitativen Bestimmung des Nikotins hat Keller folgende, seinen Erfahrungen nach empfehlenswerthe Methode ausgearbeitet: 6 g des trocknen Tabaks werden in einem Medicinglase von 200 cc Inhalt mit 60 g Aether und 60 g Petroläther

1) Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungsm. u. s. w. 1898, 12, vgl. d. Ber. 1897, S. 215. 2) Zeitschr. f. angew. Chem. 1898. 3) Pharm. Centralh. 1898. 4) Ber. d. D. Pharm. Ges. 1898.

übergossen, 10 cc Kalilauge (20 %ig) hinzugefügt und die Mischung kräftig und anhaltend geschüttelt. Das Umschütteln wird während einer halben Stunde öfter wiederholt, worauf man die Mischung 3—4 Stunden der Ruhe überlässt. Dann füllt man 100 g der ätherischen Lösung in ein reines Medicinglas von 200 cc ab, wobei jede Aufschüttlung des Tabaks sorgfältig verhütet werden muss. Da die so gewonnene ätherische Lösung neben Nikotin und anderen ätherlöslichen Stoffen auch Ammoniak enthält, welches bei der Titration stören würde, so hat man dieses vorher zu entfernen. Zu diesem Zwecke leitet man einen kräftigen Luftstrom durch die Mischung, so dass sie in lebhaftes Wallen geräth. Nach 1½ Minuten ist alles NH_3 entfernt und gleichzeitig etwa 8—10 g Aether verdunstet. Zum Zwecke der Titration giebt man zu der ammoniakfreien Lösung 10 cc Alkohol, einen Tropfen einer 1 %igen Jodeosinlösung und 10 cc Wasser, verschliesst die Flasche und schüttelt kräftig um. Nikotin und Jodeosin gehen in das Wasser, welches sich roth gefärbt abscheidet. Nun giebt man eine bestimmte Menge, z. B. 7 cc $^1/_{10}$-HCl hinzu und schüttelt wieder; bleibt die Rothfärbung bestehen, so fügt man wieder 1 cc der Säure zu und fährt in dieser Weise fort, bis Entfärbung eintritt. Nach jedem Säurezusatz muss kräftig und anhaltend geschüttelt werden. Angenommen, die Rothfärbung sei nach Zusatz von 8 cc Säure noch beobachtet worden, bei Zusatz von 9 cc aber sei Entfärbung eingetreten, so liegt die Grenze zwischen 8 und 9 cc. Man giebt nun 0,5 cc $^1/_{10}$-Normalammoniak zu und schüttelt um, bleibt die wässrige Flüssigkeit farblos, so fährt man mit Zusetzen von $^1/_{10}$ cc MH_3 fort, bis eben eine leichte Rosafärbung eintritt, womit der Endpunkt erreicht ist.

In Uebereinstimmung mit den von C. C. Keller[1]) gefundenen Resultaten stehen die Ergebnisse, die Sinnhold[2]) bei der Untersuchung einer grossen Auswahl der verschiedensten Cigarren und Rauchtabake erhalten hat. In Cigarren fand Sinnhold 0,972 bis 2,957 % Nikotin, in Cigarettentabak 0,801—2,887 % und in den gebräuchlichsten Pfeifentabaken 0,518 – 0,854 %. Das Minimum bezüglich der Cigarren wurde auch hier in einer als besonders „schwer“ bezeichneten importirten sehr dunklen Upmann gefunden, das Maximum in einer österreichischen Regie-Virginia. Die Bekömmlichkeit der verschiedenen Tabaksorten dürfte demnach nur in zweiter Linie mit dem Nikotingehalt in Zusammenhang zu bringen sein. Ob die von Suchsland[3]) für die Feinheit des Aromas des Tabaks verantwortlich gemachten Spaltpilze, die bei der Fermentation sich bilden, auch an der physiologischen Wirkung desselben betheiligt sind, ist noch unaufgeklärt. Jedenfalls aber darf man annehmen, dass die „Schwere“ der verschiedenen Tabaksorten mehr von den Gährungsproducten als vom Nikotingehalt abhängig ist.

---

1) Pharm. Ztg. 1898, No. 46. 2) Archiv d. Pharm. 1898, 522.
3) Ber. d. D. botan. Ges. 9, S. 79.

Zur Nikotinbestimmung im Tabak; von Rud. Hefelmann[1]). Anknüpfend an die Mittheilung von C. C. Keller über Nikotinbestimmung im Tabak bemerkt Verf., dass er seit zwei Jahren nach folgender Methode arbeitet. 20 g bei 50° im Trockenschranke oder im Exsiccator getrockneten Tabakpulvers werden in ein 300 cc-Pulverglas mit gut eingeriebenem und mit Wasser angefeuchtetem Glasstopfen gegeben, 20 cc alkoholische 6 %ige Natronlauge hinzugefügt, worauf so lange umgeschüttelt wird, bis der Tabak gleichmässig durchfeuchtet ist. Hierauf setzt man 200 cc Aether D. A.-B. hinzu, schüttelt wiederholt um und lässt bis zur Klärung der Aetherlösung stehen. Für eine annähernde Nikotinbestimmung pipettirt man 50 cc der ätherischen Lösung in eine Porzellanschale ab und lässt den Aether bei starkem Luftstrom unter dem Abzuge verdunsten, wobei, wie schon Schlösing zeigte, alles Ammoniak verdunstet, während Nikotin zurückbleibt. Daneben hinterbleibt ein schmieriges, grüngelb gefärbtes Harz-Fettgemisch. Man nimmt den Rückstand mit 10 cc neutralisirtem Alkohol auf, verdünnt unter Umrühren mit 50 cc Wasser und titrirt unter Hinzufügung von frischer Cochenilletinctur oder 1 % alkoholischer Haematoxylinlösung mit n/10 Schwefelsäure. — Zur genauen Nikotinbestimmung werden nach Kissling 50 cc des Aetherauszuges aus dem Wasserbade abdestillirt, nach dem Erkalten mit einigen Tropfen Natronlauge und 10 cc Wasser versetzt, worauf 400 cc mit Wasserdämpfen überdestillirt werden. Das Destillat wurde wie oben titrirt. In sogenanntem nikotinfreien Pfeifentabak fand Verf. wie Schweissinger bis 0,35 % Nikotin, in nikotinfreien Cigarren 0,30—1,53 %, in nikotinfreien Cigaretten 0,84 %. Zur Prüfung der Zuverlässigkeit des Nikotinbestimmungsverfahren möchte Verf. ein von ihm dargestelltes neues Nikotinsalz empfehlen, das salicylsaure Nikotin, welches unter dem Namen Eudermol von L. C. Marquart-Beuel dargestellt wird.

Zur Frage des Beizens der Kartoffeln mit Kupferkalkbrühe; von Weiss[2]).

Solaningehalt in Kartoffeln. Schnell[3]) berichtet in Folge einer Massenerkrankung von Soldaten nach Genuss von Kartoffeln über das Vorkommen grosser Mengen von Solanin in Kartoffeln, welche an einzelnen Stellen kleine graue Punkte und Flecken wahrnehmen liessen. Diese Flecken waren nach einer im Jahre 1894 in der bacteriologischen Untersuchungsstation des Garnisonlazareths zu Strassburg ausgeführten Untersuchung auf Pilzwucherung zurückzuführen. Schmiedeberg und Meyer hatten schon 1896 die Vermuthung ausgesprochen, dass durch Bacterieneinwirkung Solaninbildung hervorgerufen werden könne. Zur Untersuchung wurden diejenigen Theile der geschälten und gut ausgestochenen Kartoffeln, welche grüne Punkte und Flecken

1) Pharm. Centralh. 1898, S. 523. 2) D. Landw. Ztg. 1898, S. 320.
3) Apoth.-Ztg. 1898, 776.

zeigten, von den weiss gebliebenen Theilen getrennt und beide in nachstehender Weise getrennt auf Solaningehalt untersucht: 500 g rohe geschälte Kartoffeln werden mit Hülfe eines Reibeisens zu Brei zerkleinert und das letztere mit destillirtem Wasser nachgewaschen. Die flüssigen Bestandtheile des Breies werden dann von den festen durch Abpressen getrennt, die Pressflüssigkeit nach dem Absetzen von der Stärke abgegossen, letztere noch einmal mit Wasser decantirt und die vereinigten Flüssigkeiten nach Neutralisation mit Ammoniak zur Extractconsistenz eingedampft. Inzwischen wird der Pressrückstand zweimal mit der mehrfachen Menge heissen Alkohols gut gemischt und letzterer nach mehrstündigem Stehen vollständig abgepresst. Die vereinigten alkoholischen Auszüge werden filtrirt und die zurückgebliebene Stärke mit Alkohol gut ausgewaschen. Der Verdampfungsrückstand der Pressflüssigkeit wird nun mit dem alkoholischen Filtrat ausgezogen, abfiltrirt und mit heissem Alkohol nachgewaschen. Aus dem so gewonnenen alkoholischen Filtrat krystallisirt meistens nach halbtägigem Stehen etwas Asparagin aus, von welchem die überstehende Flüssigkeit getrennt wird. Diese wird sodann auf dem Dampfbade zur Extractconsistenz eingedampft, mit schwefelsäurehaltigem Wasser aufgenommen, abfiltrirt und der Rückstand nachgewaschen. Die so erhaltene, vollkommen klare Flüssigkeit wird leicht erwärmt, mit Ammoniak übersättigt und einen Tag bei Seite gestellt. Das Solanin scheidet sich dann in kleinen Krystallen ab, welche nach dem Abfiltriren und Abwaschen mit Wasser und Aether und Trocknen bei 100° direct zur Wägung gelangen können. Bei gekochten Kartoffeln ist das Verfahren im Wesentlichen dasselbe, nur insofern gestaltet es sich etwas anders, als die gekochten Kartoffeln direct nach dem Zerquetschen mit heissem Alkohol ausgezogen werden können, eine Pressflüssigkeit mithin nicht in Frage kommt. Der Solaningehalt der grauen Stellen betrug 0,032—0,076 ‰, durchschnittlich ein Drittel mehr als derjenige der weissen Theile (0,028—0,064 ‰), deshalb muss auf solche graue Stellen besonders geachtet werden.

Ueber *Solanin aus chilenischen Solanumarten;* von F. Ramdohr und F. W. Neger[1]). Eines der beliebtesten Mittel der chilenischen Volksmedicin ist der sogen. „Natri", unter welchem Namen man in Chile hauptsächlich folgende drei Solanumarten zusammenfasst: Solanum crispum Ruiz et Pavon, Sol. gayanum Remy und Sol. tomatillo Remy. Der Natri wird besonders als wirksames Mittel gegen Fieber bei Masern, Scharlach, Blattern etc. angewandt und zwar als Infusum aus den Blättern und zerriebenen jungen Stengeln der genannten Solanumarten. Wegen des kratzend bitteren Geschmacks wird es bei Kindern als Klystir verordnet. Verfasser untersuchten den Natri und fanden darin ein Alkaloïd, welches die Reactionen des Solanins gab, zwischen 230—235° unter theilweiser Zersetzung schmolz, sich in heissem

1) Pharm. Centralh. 1898, S. 521.

Alkohol leicht, in kaltem schwer löste, fast unlöslich in Wasser und Aether war. In Wasser waren alle Salze des Alkaloïds — mit Ausnahme des gerbsauren und pikrinsauren — leicht löslich. Aus der alkoholischen Lösung des Alkaloïds fielen sehr kleine sternförmig verstrickte Nadeln aus. Im Goldchloriddoppelsalz fanden Verfasser 16,6 % Gold. Elementaranalyse wurde aus Mangel an Geräthen nicht ausgeführt. — Verfasser sprechen hiernach das Alkaloïd als Solanin an. Aus 1 kg frischer Blätter und junger Zweige kann 1 g Alkaloïd gewonnen werden.

Spiraeaceae.

Gillemia trifoliata, eine nordamerikanische Spiraee, deren Wurzel als Brechmittel und Abführmittel benutzt wird, erfuhr im Amer. Journ. of Pharmacie [1]) eine terminologische Besprechung, welcher wir nur entnehmen, dass die Wurzel auch „Indian Physic" oder „Bowmanns Root" genannt wird. Die Pflanze dient den genannten Zwecken bei den Indianern schon seit jeher; ihr Gebrauch ist erst von den Indianern auf die Weissen übergegangen, wie wir überhaupt kein pflanzliches Arzneimittel besitzen, dessen Verwendung nicht von altersher eingeführt oder von culturlosen Völkern übernommen ist. Der Abhandlung ist ein Habitusbild der Pflanze beigegeben.

Sterculiaceae.

Ueber die *Cultur der Kolanuss* in Westindien wurde im „Tropenpflanzer" [2]) berichtet.

Die Kolacultur wird nach Warburg [3]) in der Station Misahöhe (Togogebiet) mit Erfolg betrieben. Der Cultur kommt die grosse Keimkraft der Nüsse zu statten. Im Mai 1896 wurden in Misahöhe durch den Wanderlehrer Wöckel 3500 Nüsse gelegt und zwar in aufgeschütteten Boden über feuchtem Grunde. Im Frühjahr 1897 wurden die Keimlinge ausgepflanzt. Später wurden noch weitere Saatbeete angelegt. Nach den Erfahrungen Plehns scheint die Kola eine ausgesprochene Lichtpflanze zu sein und einen reichen, feuchten Boden zu bevorzugen. Nach Warburg sind Vollernten erst vom achten oder zehnten Jahre an zu erwarten. Die Durchschnittsernte eines Baumes soll 10 kg Nüsse betragen.

Die Samen von Cola cordifolia demonstrirte Planchon [4]) der Société de Pharmacie de Paris. Der Same repräsentirt im kleineren Maassstabe die Kolanuss von Cola (Sterculia) acuminata, würde also von den kleineren Kolanüssen kaum zu unterscheiden sein, wenn nicht folgendes Kennzeichen vorhanden wäre: Durchschneidet man einen Samenlappen transversal zur Querachse, so sieht man schon mit blossem Auge auch im trockenen Samen

1) Amer. Journ. of Pharm. 1898, No. 10.
2) Tropenpflanzer II 1898, No. 7. 4) ebenda, No. 2.
4) L' Union pharmaceutique 39 1898, No. 4.

Schleimlücken, welche bei der Kolanuss durchaus fehlen. Eine Verwechselung der beiden Samen wäre insofern sehr misslich, als die Samen von Cola cordifolia weder Coffein noch Kolanin noch Theobromin enthalten, wovon sich der Verf. durch Anwendung der Samen überzeugt hat. Nichts destoweniger kauen die Eingeborenen des Sudans den Samen, der bei ihnen „m'taba" heisst, in Ermangelung von etwas besserem und füllen sich dadurch alsbald den Mund mit Schleim. Der Same ist mit einem im frischen Zustande saftigen, süssen Arillus bekleidet, der zu den Delicatessen der Sudanesen gehört.

Auch Heckel [1]) weist auf die Möglichkeit hin, die Samen von *Cola cordifolia,* welche, obschon sie weder Coffein noch Theobromin noch Kolanin enthalten, von den Sudanesen doch hier und da als Genussmittel benutzt werden, mit den echten Kolanüssen von Cola acuminata zu verwechseln. Man erkennt sie indessen leicht daran, dass, wenn man einen Kotyledon quer durchschneidet, auf der Schnittfläche deutlich mit blossem Auge wahrnehmbare Schleimhöhlen sich zeigen. Dies ist auch bei trocknen Samen der Fall.

Die Abstammung der aus Domingo nach England gekommenen *falschen Kolanüsse von Mora excelsa,* einer Caesalpiniacee, wurde von Hart in Trinidad nach Vergleichung beider bestätigt [2]).

Ueber die therapeutische Verwendung frischer Kolanüsse; von Schürmayer [3]).

Ueber Kolanüsse und Kolapräparate; von L. Bernegau [4]).

Auch *die Isolirung der Alkaloïde der Kolanuss* machte L. Bernegau [5]) zum Gegenstande einer neuen Mittheilung. Die Beobachtung, dass der alkalische Speichel beim Kauprocess der Kolanuss als Extractionsmittel wirkt und der gekauten Nuss der kratzende Bittergeschmack des Fluidextracts fehlt, führte Verf. auf den Gedanken, bei Verarbeitung der Kolanuss zur Herstellung von Genuss- und Nahrungsmitteln behufs Ausscheidung des unangenehmen Bitterstoffs einen andern Weg einzuschlagen. Es gelang ihm, das Coffein durch Sublimation aus frischen Nussscheiben in ziemlich reinem Zustande herzustellen. Zur Gewinnung eines nicht spirituösen Extracts kochte er die frischen Nussscheiben mit einer dem Speichel ähnlichen Flüssigkeit, einer sehr verdünnten, schwach alkalischen, wässerigen Lösung aus. Die Dekokte von erfrischendem, aromatischem Geschmack dienten zur Bereitung von Cacao oder eingedampft als Zusatz zur Milch. Die ausgekochten Nüsse wurden unter starkem Druck gedämpft, dann getrocknet und gemahlen und ergaben so ein Pulver mit 1,4 % Gesammtalkaloïd, welches sich als Futterwürzstoff eignet. Frische weisse Nüsse werden durch Belichtung roth. Fluidextracte empfiehlt Verf. auf einen Gehalt von 1 % Alkaloïd einzustellen.

---

1) Journ. de Pharm. 1898, 316. 2) Pharm. Journ. 1898, 184.
3) Naturforschervers. 1898, Düsseldorf; Apoth.-Ztg. 1898. 4) ebenda.
5) Ber. Deutsch. Pharm. Ges. 1898, No. 9.

Alkohol- und glycerinfreies Kolanuss-Extract empfiehlt Verf. als Zusatzmittel zur Milch. Zur Prüfung der Kolanuss und deren Präparate werden die Methoden von Heller, Siedler, Gadamer, Thoms, Dieterich als brauchbar bestätigt.

Ueber die Prüfung von Kolanüssen und Kolaextract auf den Gehalt an Alkaloïden; von O. Schumm[1]).

Der *Gesammtalkaloïdgehalt* (Coffein und Theobromin) *der westafrikanischen Kolanüsse* variirte nach den von Caesar u. Loretz vorgenommenen Prüfungen zwischen 1,21—2,11 % und erwies sich der Gehalt der in kleinere Stückchen zertheilten Nüsse trotz tadellosen Aussehens vielfach geringer als derjenige, der in der natürlichen Form befindlichen grösseren Nüsse. Als für den Apotheker in der Ausführung einfachste und dabei gute und rasche Anhaltspunkte für die Werthbeurtheilung der Droge liefernde Prüfungsmethode empfehlen C. u. L. die von P. Siedler[2]) als „Rapidmethode" bezeichnete, auf Keller'schen Principien beruhende Vorschrift und benutzen dieselbe jetzt in folgender von G. Fromme aufgestellten Fassung: In einer Medicinflasche von 50 g Inhalt werden 7 g Kolapulver (S. 5 Ph. G. III) mit 70 g Chloroform und 2 g Liq. Ammon. caust. übergossen, während einer Stunde (bei feinem Kolapulver genügt 1/4 Stunde) unter öfterem Schütteln stehen gelassen, dann möglichst rasch durch ein bedecktes glattes Filter von 10 cm Durchmesser filtrirt, von dem Filtrat 51 g (entsprechend 5 g Pulver) in einer Porcellanschaale auf dem Wasserbade bis auf einige Gramm Rückstand eingedampft, mit ca. 10 g Wasser versetzt, zur völligen Verdunstung des Chloroforms weiter erhitzt, dann nach dem Erkalten in ein tarirtes Porcellanschälchen — unter Nachwaschen des Rückstandes mit Wasser — filtrirt, Filtrat eingedampft und gewogen. (Sollte bei der letzten Filtration das Filtrat noch opalisiren, so muss durch dasselbe Filter noch einmal filtrirt werden.) Das so gewonnene Alkaloïd ist zwar etwas gelb gefärbt, doch hat diese Färbung auf das Resultat keinen Einfluss. Will man es absolut weiss haben, so kann man den Chloroformrückstand nach K. Dieterich's Methode reinigen.

Ueber das Kola- und Cacaoglykosid. Bekanntlich wurde das Vorhandensein eines Glykosides in den Kolanüssen, welches von seinem Entdecker E. Knebel die Bezeichnung „Kolanin" erhielt, von anderen Forschern bestritten. Durch eine kürzlich erfolgte Nachprüfung der Knebel'schen Ergebnisse gelangte C. Schweitzer[3]) zu der Ueberzeugung, dass diese Kolanüsse unzweifelhaft ein Glykosid enthalten müssen. Das freie Vorkommen von Coffein und Theobromin (neben Glykose) selbst in frischen Kolanüssen wurde auf die Einwirkung eines diastatischen Fermentes zurückgeführt, welches Schweitzer thatsächlich isoliren konnte — durch Ausziehen der zerstampften Nüsse mit 20 %igem Alkohol und Ein-

1) Naturforschervers. 1898, Düsseldorf; Apoth.-Ztg. 1898. 2) Ber. d. D. Pharm. Ges. 1898, Heft 1 S. 18. 3) Pharm. Ztg. 1898, 380.

filtriren der Colatur in absoluten Alkohol; damit angestellte Verzuckerungsversuche mit dünner Stärkelösung bei + 55° C. fielen positiv aus. Zur Darstellung des Glykosides benutzte Verf. das spirituöse Extract, indem er dasselbe nach vorheriger Entfernung der Salze des Coffeins und Theobromins, des Zuckers etc. in alkalihaltigem Wasser aufnahm und durch Neutralisiren wieder ausfällte und dies Verfahren mehrmals wiederholte. Das rasch getrocknete, rothbraune Pulver wirkte auf Fehling'sche Lösung nicht ein, wohl aber erlitt dieselbe Reduction nach der Spaltung des Kolanins mit 5 %iger Schwefelsäure oder vermittelst der Fermentlösung. Aus der quantitativen Bestimmung der Spaltungsproducte folgert Verf., dass das Kolanin als eine ätherartige Verbindung von 1 Mol. stickstofffreiem Kolaroth, 3 Mol. Glykose und 1 Mol. Coffein aufgefasst werden könne, deren Gesammtformel $C_{40}H_{56}N_4O_{21}$ zu schreiben wäre; ursprünglich dürfte im Kolanin nur Coffein enthalten sein, aus welchem in Folge der Fermentwirkung bezw. der stärkeren Einwirkung der Säure Theobromin gebildet wird. In Bezug auf das Cacaoglykosid, dem von Schweitzer der Namen „Kakaonin" beigelegt worden ist, konnte Letzterer ganz dieselben Verhältnisse wie bei vorhergehendem Glykoside feststellen. Frische Samen und ungerottete Handelswaare — 10 kg der letzteren lieferten etwa 60 g Cacaonin — enthielten neben Glykose freies Theobromin bezw. Coffein und ein Ferment, welches Stärke verzuckerte. Bei der quantitativen Ermittelung der Kolanincomponenten hatte sich, was die Bestimmung des Theobromins und der Glykose in ein und derselben Probe anlangt, folgende Methode am zweckmässigsten erwiesen: Abgewogene Mengen Kolanin wurden mit 6 %iger Schwefelsäure während 4—6 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Hierauf wurde vom Cacaoroth abfiltrirt, mittelst frisch gefällten Baryumcarbonats die Schwefelsäure genau neutralisirt und mit Sand eingedampft. Der Rückstand wurde im Soxhlet-Apparate mit vollständig wasserfreiem Chloroform einige Zeit extrahirt, um das Theobromin und Coffein zu gewinnen, hierauf ebenfalls im Soxhlet-Apparate der Zucker durch Spiritus extrahirt. Der Rückstand des Chloroformauszuges wurde in Wasser aufgenommen, um das etwaige Fett möglichst zurückzulassen, filtrirt, in gewogener Platinschale eingedampft und das Gewicht bestimmt. Die spirituöse Zuckerlösung wurde abgedampft, in Wasser aufgenommen und der Zuckergehalt mittelst Fehling-scher Lösung gewichtsanalytisch bestimmt. Das Baryumcarbonat muss gut ausgewaschen sein und darf nicht im Ueberschusse angewendet werden. Die Trennung des Theobromins vom Coffein (als Theobrominsilber) geschah nach der Brunner-Kunze'schen Methode. Das Cacaoninmolekül denkt sich Schweitzer als eine esterartige Verbindung von 1 Mol. stickstofffreiem Cacaoroth, 6 Mol. Glykose und 1 zweiseitig gebundenen Mol. Theobromin, welcher die Gesammtformel $C_{60}H_{86}O_{15}N_4$ zukommt, und wobei die sehr geringe Coffeinmenge (0,3 %) ausser Acht gelassen wurde.

Somit haben auch die Ergebnisse, die Hilger und Lazarus hinsichtlich des Cacaoglykosides erlangten, Bestätigung gefunden.

Bekanntlich giebt es eine grössere Anzahl von *Sterculiaceen, welche Gummi produciren.* Traganthartiges Gummi, das für das Gummi Kutira angesehen wird, und das man dem Senegalgummi beimengt, liefert z. B. Sterculia tragacantha vom Senegal, und ein ähnliches indisches Product wird von Sterculia urens Roxb. abgeleitet. Dasselbe gilt von verschiedenen Bäumen aus der Familie der Sterculiaceen, welche in Südfrankreich angepflanzt sind, nämlich von Sterculia acerifolia A. Cunn., St. platanifolia L. und Brachychiton populneum R. Br. Nach Louis Mengin[1]) bildet sich das Gummi in den beiden ersten Arten in normaler Weise in den Canälen oder Lücken des Markes und der Rinde, dagegen zeigt Brachychiton populneum Gummicanäle im Holze, die in verschiedenen Tiefen auf mehr oder weniger ausgedehnte Bogen vertheilt sind. Der auf das in diesen Gefässen eingeschlossene Gummi ausgeübte Druck ist so gross, dass, wenn man einen Zweig quer durchschneidet, es in farblosen Strängen von wechselndem Durchmesser ausfliesst. Es bildet sich in der Weise, dass die Grenzzellen der Canäle sich verdicken und in Gummi umbilden, während die äusserste Celluloseschicht unverändert bleibt. Die Bildung gleicht der des Traganths mit der Ausnahme, dass die gummösen Verdickungen besonders auf den tangentiellen Flächen sich bilden, dass die Gummilagen niemals Cellulose enthalten und dass die Höhlung der gummiführenden Zellen kein Amylum einschliesst. Die Entwicklung des Gummi in den Gummicanälen und Lücken des Rinden- oder Markparenchyms geschieht in gleicher Weise. Parasitäre Einwirkung findet bei der Gummibildung nicht statt, wohl aber scheinen Verletzungen diese zu begünstigen. Die Form der Canäle und ihre Lage entspricht denen der Amygdaleen, aber die Bildung des Gummi ist bei letzteren nicht extracellulär, sondern intracellulär, und die Thätigkeit der Canäle hört bei den Amygdaleen nach der Verholzung auf, dauert dagegen bei Brachychiton fort. Die Gummiproduction nach Verletzungen ist bei diesem Baume so bedeutend, dass es sich lohnen würde, die ursprünglich in Queensland heimische Pflanze in Südfrankreich und in anderen Ländern von ähnlichem Klima behufs der Gummigewinnung in ausgedehntem Maasse zu cultiviren. Das resultirende Product löst sich nicht in Wasser, sondern quillt darin auf und besteht vorwaltend aus Bassorin.

Tamariscineen.

Die Stammpflanze des Ocotillawachses, Fouquiera splendens hat E. Schaer[2]) näher beschrieben und hierdurch seine früheren, vorläufigen Mittheilungen ergänzt.

---

1) Compt. rend. CXXV No. 19.
2) Archiv der Pharm. 1898, S. 1.

Ternstroemiaceae.

Untersuchungen betr. die auf Java gebauten Thees von P. von Romburgh und C. E. J. Lohmann [1]).

Ueber die den *Theeplantagen in Assam gefährlich gewordenen Schmarotzerpilze* hat Massee [2]) ausführliche Mittheilungen gemacht. Besonders gefürchtet scheint gegenwärtig der graue Mehlthau (grey blight) zu sein, in welchem Massey dieselbe Pilzbildung erkannte, welche bei uns in Gewächshäusern auf Camellia japonica angetroffen wird. Es ist offenbar ein ursprünglich ostasiatischen Klimaten angehöriger Pilz, der in Europa nur auf eingeführten Pflanzen vorkommt, in Amerika von solchen auf Magnolia übergegangen zu sein scheint. In Ostindien findet er sich auf Camellia und Rhododendronarten, in Neuseeland auf Niphobolus und in Queensland auf Alphitonia. Der botanische Name ist Pestalozzia Guepini Dermaz. (P. inquinans Karst.). In zwei anderen Pilzkrankheiten der Theeblätter erkannte Massee bisher unbeschriebene Arten; der sogen. Blasenmehlthau erwies sich als ein Exobasidium (E. vexans Massee), der Fadenmehlthau als ein Stilbum (St. nanum Massee), das wahrscheinlich nur das Conidienstadium eines höher organisirten Pilzes ist, der seine Früchte nur an abgestorbenen Theilen der afficirten Pflanze producirt.

In den *nordamerikanischen Südstaaten hat man mit der Theecultur* begonnen. Bis jetzt existirt eine Plantage in Summerville in Südcarolina, welche Dr. Charles U. Shepard gehört. Sie lieferte im vorigen Jahre 1100 Pfund eines dem asiatischen gleichwerthigen Thees und wird 1898 wahrscheinlich 2000 Pfund liefern [3]).

Die Zubereitung der Cacao-Ernte auf der Bimbia-Pflanzung in Kamerun wurde von Friderici [4]) sehr ausführlich besprochen. Das Abschneiden der goldgelben Früchte, Oeffnen und Befreien derselben von den Samen werden anschaulich geschildert, worauf das Gährverfahren, welches in einem Gährungshause vor sich geht, eingehend erörtert wird. Durch die Gährung, welche unter Selbsterhitzung bis zu gewisser Höhe, die sich nach Menge und Witterung richtet, vor sich geht, soll der ursprünglich, sehr bittere Geschmack der Bohnen gemindert werden, ohne dass das Aroma und die Ausgiebigkeit leiden. Als Kennzeichen genügender Gährung dient die Verwandlung der violetten Farbe der Samenlappen in eine chocoladenbraune. Die Erhitzung ist zu stark gewesen, wenn die äussere Schale grössere schwarze Brandflecke bekommt. Die Gährung dauert ca. 60 Stunden; sie verläuft normal, wenn das Innere der Schicht am ersten Morgen nach der Ernte eine Temperatur von 30—33, am zweiten von 35—38, am dritten nicht über 43° C. zeigt. Nach der Gährung wird der Cacao durch Waschen von den anhaftenden Fruchtresten befreit, an der

1) Vierde Verlag over de Onderzoekingen betreffende op Java gecultiveerde Theeen (dor Dr. P. v. Romburgh en C. E. J. Lohmann); Apoth.-Ztg. 1898, 215. 2) Kew Bullet. 1898, Juni 105. 3) Amer. Journ. Pharm. 1898, 251. 4) Tropenpflanzer 1898, No. 1.

Luft getrocknet und in Säcke verpackt. Berührung mit Metall ist bei dem ganzen Verfahren ängstlich zu vermeiden. Der Kamerun-Cacao gehört zu den besten Marken und erzielt die höchsten Preise.

Cupu-assu ist nach einer Beschreibung des U. S. Depart. of Agriculture ein Baum mit so auffallend dichter Beblätterung, dass in einem Haine der Bäume stets nächtliches Dunkel herrscht. Die Frucht ist sehr gross, oval oder rund, bedeckt mit einer holzigen Schale. Im Innern finden sich riesige Samen in ein gelbes Mus eingebettet. In der Reife entströmt der Frucht ein sehr intensiver und angenehmer Geruch. Das Fruchtmus liefert, mit Wasser angerührt und dann durchgeseiht, ein äusserst angenehmes, „Cupuassu-Wein" genanntes Getränk, dessen Geschmack sich nicht näher definiren lässt, dessenwegen „es sich aber lohnt, eine Fahrt über den Ocean zu machen". Der Baum wird in Hist. des Plant. Aliment. Brasil. I. als Deltonea lutea Peckolt beschrieben. Dieser Name existirt aber im Index Kewensis[1]) nicht, es geht vielmehr aus der obigen Beschreibung der Frucht hervor, dass dieselbe einer Theobroma-Art angehören muss. Schon die Betrachtung der gewöhnlichen Cacao-Frucht zeigt, dass die Samen in einem Fruchtmus liegen, das übrigens vielfach mit Wasser und Zucker gemischt zur Bereitung von Limonade dient. Ein Vergleich der obigen Beschreibung mit den Früchten, die im botanischen Museum der Kew-Gärten vorhanden sind, lehrt, dass die Stammpflanze wahrscheinlich Theobroma mertiana ist.

Tiliaceae.

Flores Tiliae, Ph. G. III. Eine von Italien aus seit 2 Jahren an den Markt gebrachte und bei oberflächlicher Prüfung im Aussehen bestechende grünfarbige Waare repräsentirt Tilia americana L. (Schwarzlinde), deren Verwendung insofern auf Schwierigkeiten stösst, weil die Abkochung einen ganz anderen Geschmack besitzt und die Blüthen auch bei der Destillation ein übelriechendes, kaum verwendbares Wasser liefern[2]).

Umbelliferae.

Die Blätter der giftigen und Küchen-Umbelliferen hat Bourdin[3]) einer vergleichenden anatomischen Studie unterworfen.

Untersuchung und Charakteristik der Fenchelsamen des Handels. Wiederholt ist bekanntlich entölter und gefärbter Fenchel beobachtet worden. Die Färbung soll mit Bleichromat bewerkstelligt worden sein, doch beobachtete Juckenack auch entölten Fenchel, welcher mit Grünerde gefärbt war. Sendtner und Juckenack[4]) haben nun folgendes Untersuchungsverfahren ausgearbeitet. Entölte (extrahirte) Waare giebt sich zu erkennen bei ihrem Verhalten gegen Alkohol; die Alkohollösung erscheint mehr oder

1) Kew Bull. 1898, 136–137. 2) Handelsbericht von Caesar u. Loretz 1898, 639. 3) Bull. de Pharm. de Sud-Est II 1897, No. 5. 4) Chem.-Ztg. 1898, No. 73.

minder blassgrün anstatt tief dunkel gefärbt. Mit Wasser färben sich die entölten Samen bald schwärzlich und sinken unter, während die nicht entölten ihre Farbe nicht verändern und darauf schwimmen. Ein weiteres Unterscheidungsmittel bildet die Betrachtung mit der Lupe und die Anstellung von Keimversuchen. Eine Färbung des Fenchels lässt sich theils durch die Betrachtung mit der Lupe, theils daran erkennen, dass man zuerst die erdigen abwaschbaren Theile mit Wasser entfernt, alsdann den Fenchel mit Alkohol behandelt, welcher den mit Fett aufgetragenen Farbstoff loslöst und beim Stehenlassen als feines Pulver auf den zuerst abgesetzten Fenchelsamen finden lässt.

Einige Handelsvarietäten der Dill-Früchte und die daraus hergestellten ätherischen Oele wurden von Umney [1]) auf der Brit. Pharm. Conference zu Belfast besprochen. Während die verschiedenen Fenchelsorten nur Varietäten einer und derselben Art sind, ist dies bei den Dillfrüchten des Handels nicht der Fall. Die englischen und deutschen Früchte sind gleich; die Mericarpien sind in der Regel vom Stiel getrennt, oval, ca. $^1/_{16}$ Zoll lang, $^1/_{16}$ Zoll breit, braun, mit nicht hervortretenden Rückenrippen und flügelartig verlängerten Seitenrippen. Der Querschnitt zeigt in jedem Mericarp sechs Vittae. Die indische Sorte besitzt dieselbe Anzahl Vittae, doch sind die Seitenrippen nicht so weit verlängert und die Farbe der Früchte ist blasser; die Mericarpien sind meist zusammenhängend. Nach Roxburgh und de Candolle stammt der indische Dill von Anethum sowa, nach Flückiger und Hanbury identisch mit A. graveolens; Umney ist jedoch der Ansicht, dass hier, besonders in Anbetracht der Verschiedenheiten in der Zusammensetzung des ätherischen Oels, in der That zwei verschiedene Arten vorliegen. Die japanische Sorte scheint in ihren botanischen Merkmalen mit der indischen übereinzustimmen. Beide differiren hinsichtlich der Zusammensetzung des Oels wesentlich von der englischen und deutschen Sorte, wie aus nachstehender Tabelle hervorgeht:

Sorte:	Spec. Gew.:	Drehung:	Unter 200° C.	200 bis 210° C.	210 bis 220° C.	220 bis 230° C.	Ueber 230° C.
Englische	0,9148	+ 72,25	22	14	12	50	2
Englische	0,9146	+ 80,25	21	19	12	46	2
Deutsche	0,9002	+ 70,25	53	13	12	17	5
Indische	0,9486	+ 47,5	24	17,5	7	10,5	39
Japanische	0,9643	+ 50,5	21	12	10	8	49

Die Vittae der Kümmelfrüchte sind von H. E. Matthews [2]) entwicklungsgeschichtlich untersucht worden.

In Bezug auf die *Verunreinigungen von Asa foetida* hat

1) Pharm. Journ. 1898, Aug. 13. 2) ebenda, No. 1446.

Naylor[1]) auf Veranlassung von Holmes Untersuchungen angestellt. In Asa foetida in lacrymis aus Persien betrug der Aschengehalt 1½—4½ %, in schlechteren, über Bombay bezogenen Sorten 12 %, hier waren zerkleinerte Kieselstücke der Waare absichtlich beigemengt. Asa foetida in sortis gab 20 bis 60% Unreinigkeiten, gewöhnlich 30—40. Bei Herstellung gereinigter Asa foetida durch Alkohol und Wasser geht ein grosser Theil des ätherischen Oeles verloren, so dass es zweckmässiger ist, die Asa in lacrymis zu verwenden. Diese sind überhaupt nur zu benutzen, da der Preis nur um ¼ höher ist als der der Asa in massis.

Ueber Pimpinellin, den Bitterstoff der Wurzel von Pimpinella saxifraga L., lag eine kurze Notiz von Heut[2]) vor, nach welcher dieser noch wenig untersuchte Körper beim Krystallisiren aus alkoholischer Lösung in langen, anscheinend dem rhombischen System angehörigen Nadeln gewonnen wurde. Der Schmelzpunkt liegt bei 106°, der Erstarrungspunkt in der Nähe von 94°. Das Pimpinellin löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit lauchgrüner Farbe. Die alkoholische Lösung giebt mit Bleiacetat keinen Niederschlag. Es ist N-frei und besitzt wahrscheinlich die Formel $C_{14}H_{12}O_5$.

Urticaceae.

Unter der Bezeichnung *Chinagras* fasst man gewöhnlich zwei Pflanzen zusammen, indem man die indische Gespinnstpflanze *Ramié* oder *Rhea* ebenfalls vielfach als Chinagras bezeichnet. Zweckmässig erscheint indess eine Sonderung, da die Verhältnisse der Cultur für beide ganz verschieden sind. Das eigentliche Chinagras ist *Boehmeria nivea* Hook. und Arnott, in China als Tschu Ma bekannt, eine Art mit unterseits weissfilzigen Blättern. Diese Pflanze wächst in mässig warmen Klimaten und gedeiht im südlichen England recht wohl. Es ist das Chinagras, das hauptsächlich in Südfrankreich, Algier, Nordamerika und in einzelnen Theilen von Indien cultivirt wird, obschon man in Amerika dafür den Namen Ramié verwendet, der ihm nicht zukommt, und auch früher in Frankreich behauptete, dass man die Ramiépflanze cultivire. Als Ramiépflanze wird *Boehmeria tenacissima* Gand. angegeben, welche möglicher Weise nur eine Varietät von Boehmeria nivea ist, von welcher sie sich auf den ersten Blick dadurch unterscheidet, dass die Blätter auf beiden Seiten grün sind. Diese Pflanze ist in gemässigten Klimaten nicht anbaufähig und kann in England nur in Gewächshäusern gezogen werden. Sie wächst in Assam, der Halbinsel Malakka und auf den benachbarten Inseln. Ramié ist der in Assam, Rhea der malayische und in Indien fast allgemein gebräuchliche Name. Eine Zusammenstellung des bisher über Chinagras und Ramié Bekannten findet sich im Septemberheft von Kew Bulletin. Auf Jamaika werden

1) Pharm. Journ. 1898, 262.
2) Arch. d. Pharm. 1898, 162.

beide Arten Boehmeria cultivirt; die Ramié soll dort grössere Erträge als das Chinagras liefern.

Laportea canadensis, eine neue Faserpflanze, wurde den botanischen Gärten in Kew[1]) übersandt, mit dem Bemerken, dass sie eine ausgezeichnete Faser gebe und ihre Cultur für Südfrankreich, Algier, Aegypten etc. empfehlenswerth sei. Die Pflanze ist in Amerika von Canada bis Mexiko und westwärts bis zu den Rocky Mountains heimisch; ihre Faser wurde einst vielfach verwendet, ist aber dann wieder in Vergessenheit gerathen. In der älteren Litteratur ist von ihr mehrfach die Rede. Sie diente zur Bereitung des Gewebes namens „Ortica" oder „Nesseltuch".

Violarineae.

Die *Wurzelrinde von Anchietea salutaris* St. Hill. (Fam.: Violarineen; Heimath: Brasilien), ist nach Th. Peckoldt[2]) in Brasilien unter den Namen Cipo Suma, Cipo Carneiro, Pirageia als Heilmittel bei Hautkrankheiten in der Form einer Abkochung sehr geschätzt. Die Wurzelrinde enthält nach Th. Peckoldt eine Base, Anchietin.

Zygophylleen.

Larrea mexicana (Zygophyllum californica, Larrea glutinosa, Larrea tridentata), der „Kreosotbusch" oder das „Fettholz" wurde von C. B. Lowe[3]) besprochen. Hiernach kommt der wegen seines Exsudats berühmte Strauch von Kalifornien bis zum westlichen Texas ostwärts und von Utah und Nevada südwärts bis Mexiko vor. Er ist ausgebreitet verzweigt, 4—10 Fuss hoch, dicht mit immergrünen Blättern besetzt; Zweige und Blätter sind mit einer harzigen, schellackähnlichen Substanz überzogen. Diese Substanz besitzt einen starken Geruch, der der Pflanze den Namen „Kreosotbusch" eingetragen hat. Ein Dekokt der Pflanze wird von den Eingeborenen als Heilmittel bei äusseren Leiden verwendet. In einer neueren Analyse der Pflanze fand E. Krewson, dass Aether 17,27 % von Substanzen extrahirte, die aus Harzen und vegetabilischen Säuren bestanden und dass Alkohol 7,3 % Harz, Pflanzensäuren und Chlorophyll auszog. Lowe schreibt die medicinische Wirksamkeit der Pflanze deren Exsudat zu und schlägt vor, dasselbe in Form einer Salbe als Heilmittel anzuwenden, indem man es mit Fett mischt oder die Blätter auf dem Wasserbade mit Fett digerirt.

Das Guajakharz unterliegt, wie „Chemist and Druggist"[4]) mittheilte, in neuerer Zeit gelegentlich einer Verfälschung mit nierenförmigen Nüssen. Diese sind jetzt[5]) als die Früchte von *Anacardium occidentale* identificirt worden. In dem Artikel wird zugleich mitgetheilt, dass der Rinde des Baumes aus Einschnitten,

1) Kew Bull. 1897, No. 132. 2) Handelsbericht von E. Merck 1898.
3) Amer. Drugg. and Pharm. Recorder. XXXII, 1898, 397.
4) Chem. and Drugg. 1898, 141. 5) ebenda 253.

welche man in dieselbe macht, ein Milchsaft entströmt, der als unauslöschliche Zeichentinte wie als Löthwasser und auch als Lack verwendet wird, da er beim Stehen an der Luft hart und schwarz wird. Die Fruchtschale besteht aus drei Schichten, deren mittlere ein sehr scharfes Oel enthält. Die Kerne werden zur Zerstörung des scharfen Princips geröstet und sind dann essbar. Der Rauch, welcher sich beim Rösten entwickelt, ist scharf und beissend. Die Pflanze ist noch insofern von ökonomischem Interesse, als sie ein Gummi producirt, das in Amerika „Cadji" genannt wird, in Wasser löslich ist und von den Buchbindern zum Ueberziehen von Büchern gebraucht wird, um diese vor den Angriffen der Insekten zu schützen. Ebenso dient auch das Oel der Frucht zum Ueberziehen von Fussböden als Schutz gegen Ameisen. Das scharfe Princip des Oels ist bekanntlich Cardol; ausserdem kommt als Bestandtheil des Oels noch Anacardsäure in Betracht. In Indien dient das Oel als Aetzmittel und Anaesthetikum bei Lepra, Warzen, Ulcerationen etc., sowie als Rubefaciens und Vesicans.

Das Guajakharz stammt bekanntlich von *G. officinale;* etwas Harz wird auch aus *G. sanctum* gewonnen. Es kommt fast ausschliesslich aus S. Domingo, wo es entweder in Form der natürlich aus dem Stamme ausfliessenden Thränen gewonnen wird aus künstlichen Einschnitten in die Rinde oder indem man den Baum in Stücke schneidet, die in horizontaler Lage an beiden Enden in Brand gesetzt und, sobald Harz ausschwitzt, im Centrum angeschnitten werden. Eine andere Methode, um das Harz zu gewinnen, besteht darin, dass man die Stücke an beiden Enden perforirt und dann einem lebhaften Feuer aussetzt, wodurch das Harz zum Fliessen gebracht wird. Endlich wird auch Harz aus den Spänen gewonnen, indem man diese in Salzwasser kocht. Sobald das Harz in Form einer Schicht auf der Oberfläche schwimmt, wird es gesammelt.

II. Arzneischatz des Thierreiches.

Die Canthariden in der Pharmacie. Greenish und Wilson [1] treten dafür ein, dass die Präparate aus diesen so wirksamen Coleopteren in einer Zeit, die darnach strebt, die heroischen Arzneimittel von gleichbleibender Wirksamkeit darzustellen, folgerichtig auch nur aus Käfern dargestellt werden dürfen, deren Cantharidingehalt ein gewährleistet gleichmässiger ist, oder dass zu ihrer Bereitung so viel Canthariden verwandt werden sollen, als der geforderte Cantharidingehalt bedingt. Diesem Verlangen zu entsprechen, kann nicht schwer werden. In Bezug auf die von den Verfassern vorgeschlagene Methode müssen wir auf die Originalarbeit verweisen.

1) Pharm. Journ. 1898, 255.

Ueber nützliche Insektenproducte berichtete Howard[1]). Er behandelt zunächst kurz die Erzeugerin des Cochenillefarbstoffes, die Schildlaus *Coccus Cacti,* ferner die europäische *Porphyrophera,* welche einen purpurnen Farbstoff erzeugt, des weiteren die *Tachardia lacca,* die Erzeugerin des Schellacks nebst der verwandten Art *Tachardia larreae* (Comstock) und die wachsproducirenden Insekten *Ericerus péla* und *Ceroplastes ceriferus.* Im Südwesten der Vereinigten Staaten kommt ebenfalls ein Wachsinsekt vor, *Cerococcus quercus* und zwar auf *Quercus oblongifolia, Q. undulata* Var. *Wrightii* und *Q. agrifolia.* Die Muster des Productes, welche der Verf. empfing, bildeten kautschukähnliche Massen, welche sich sehr gut zur Bereitung von Kau-Gummi eignen und ein Wachs mit manchen physikalischen Eigenschaften des Kautschuks darstellen.

Das Coleopterin, ein rothes Pigment aus den Flügeldecken einiger Coleopteren. Die rothe Färbung der Flügeldecken mehrerer Coleopteren, wie Pyrochroa coccinea, Lina populi und Coccinella septempunctata wird nach A. B. Griffits[2]) durch dieselbe chemische Verbindung hervorgerufen. Dieselbe kann den Flügeldecken durch heissen Alkohol und Aether entzogen werden. Zur Reindarstellung der Substanz filtrirt man die Lösung und dampft ein, nimmt den Rückstand mit Alkohol auf und dampft von Neuem zur Trockne. Nach mehrmaliger Wiederholung des Lösens und Fällens erhält man das Pigment als eine rothe amorphe Masse, deren Analyse für C, H und N Werthe ergiebt, welche der Formel $C_7H_5NO_5$ entsprechen. Ausser in Alkohol und Aether löst sich das Coleopterin in Schwefelkohlenstoff und Essigsäure. Die Lösungen liefern im Spectroskop keine charakteristischen Absorptionsbanden. Im isolirten Zustande wird der Farbstoff durch den Einfluss des Lichtes entfärbt.

Ueber die Abweichungen, welche das *tunesische Wachs* gegenüber europäischer Waare hinsichtlich der Constanten zeigt, lieferte F. Dietze[3]) einen Beitrag. Dieser wurde durch Untersuchungen von Bertainchand und Marcille[4]) ergänzt. Dieselben erhielten bei tunesischem Wachse folgende Werthe: Spec. Gewicht 0,9685—0,972, Schmelzpunkt 61—64° C., Sz 17,4—20,6, Ez 69,7 bis 70,5, Vz 90—98,4, Verhältnisszahl 3,93—4,50 (Sz : Ez), Jodzahl 6,7—17,12, kritische Lösungstemperatur 87—89,5°.

Ueber schwarzes Wachs indischer Abstammung berichtete Blits[5]). Die Droge zeigt im auffallenden Licht eine glänzend schwarze Farbe, im durchfallenden Licht mehr bräunlich. Der Geruch ist honigartig, der Geschmack schwach aromatisch. Beim Kauen klebt das Wachs an den Zähnen. Es ist schon bei gewöhnlicher Temperatur weich und klebrig und lässt sich leicht in Streifen und Faden ziehen. In Chloroform ist es mit gelbbrauner

1) Pharm. Journ. 1898, No. 1439. 2) Journ. de Pharm. et de Chim. 1897, VI, 176. 3) Pharm. Centralh. 1898, 37. 4) Monit. scientif. 1898, 533. 5) Nederl. Tijdschr. v. Pharm. 1898, II.

Farbe fast vollkommen löslich, in Aether nur zum Theil, ebenso in Petroleumäther, in Alkohol ist es unlöslich. In allen diesen Lösungsmitteln löst sich jedoch immer etwas von dem Farbstoff, der in der Hauptsache aus Pollenkörnern zu bestehen scheint. Im Uebrigen fand Blits folgende Zahlen: Schmelzpunkt 54°, spec. Gew. 0,978, Jodzahl 69,06, Säurezahl 34,3, Verseifungszahl 78,05, Esterzahl 43,25, Petroleumätherrest 80,2 %, Aetherrest 16 %, Säurezahl des Petroleumätherrestes 35,4, — des Aetherrestes 26,5.

Aus dem Wachs der Hummeln erhielt Sundwik [1]) durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol einen in ausserordentlich feinen, biegsamen, wolligen Nadeln krystallisirenden Körper. Derselbe schmilzt bei 74,5° und hat nach Sundwik die Zusammensetzung $C_{34}H_{70}O$. Beim Erhitzen mit Benzoesäureanhydrid wird der Ester $C_{34}H_{69}O . OC_7H_5$ gebildet.

Seitdem man die künstliche Beschwerung des *Moschus* durch Metallstückchen mittelst Röntgen-Strahlen erkennen kann [2]), ist diese Verfälschung seltener geworden; dagegen scheinen Beimischungen gefärbter Stärkekörnchen als neuestes Verbilligungsmittel bei den findigen Chinesen in Aufnahme gekommen zu sein [3]).

Zur Prüfung des Leberthrans; von K. Baumann [4]). Das Arzneibuch, welches an die Güte der Chemikalien mit Recht die höchsten Anforderungen stellt, fordert vom Leberthran sehr wenig. Es werden als Prüfungsmethoden angeführt: eine Identitätsreaction, Stehenlassen bei 0° und Prüfung auf freie Säure mit Lackmuspapier. Diese Reactionen sind aber durchaus nicht geeignet, die Reinheit eines Leberthrans zu beweisen. Es kann ein Thran diesen Anforderungen genügen und doch stark gefälscht sein. Wenn auch für gewöhnlich in Jahren mit reicher Thranausbeute wegen des niedrigen Preises kaum eine Fälschung zu befürchten ist, so ist dies doch um so mehr der Fall in Jahren mit geringer Ausbeute wegen des dadurch bedingten höheren Preises. Als Fälschungsmittel kommen pflanzliche Oele und Mineralöle in Betracht. Für beide liefert aber das Arzneibuch keinen Nachweis. Unter den pflanzlichen Oelen stimmen die trocknenden in ihren chemischen Konstanten am meisten mit dem Leberthran überein, so dass sich durch diese ein Nachweis kaum führen lässt; die nicht trocknenden dagegen weichen meist nur soweit ab, dass sich ein geringer Zusatz durch die chemischen Zahlen mit Sicherheit nicht nachweisen lässt. Am besten geeignet für den Nachweis der pflanzlichen Oele ist die Bestimmung des Cholesterinschmelzpunktes, der zuerst von Salkowsky zu diesem Nachweise herangezogen ist und von A. Bömer allgemein zum Nachweise pflanzlicher Fette in thierischen angewandt wurde. Ebenso fehlt die Prüfung auf unverseifbare Zusätze, Mineralöle, die doch bei anderen Fetten berücksichtigt sind. Diese Oele werden auch

1) Zeitschr. f. physiol. Chem. 1897, 26, 56. 2) Pharm. Centralh. 1897, 827. 3) Handelsbericht von Caesar u. Loretz 1898, Sept.
4) Apoth.-Ztg. 1898, 869.

wegen ihres billigeren Preises vielleicht eher Verwendung finden als pflanzliche Oele. So fand Verf. vor einiger Zeit in zwei zur Untersuchung eingesandten Leberthransorten, deren eine von einem Apotheker eingeliefert wurde, bis 30 % Mineralöl. Diese beiden Thrane wären nach dem Arzneibuch nicht zu beanstanden gewesen. Statt der Prüfung auf freie Säuren mit Lackmuspapier wäre wohl geeigneter eine Titration in alkoholisch-ätherischer Lösung mit Kalilauge zu empfehlen und eine Grenze für den Säuregrad festzusetzen.

Eine Untersuchung von Leberthran durch Garcano[1]) ergab, dass alle Sorten Leberthran schwach saure Reaction zeigten. Das specifische Gewicht schwankte zwischen 0,92 und 0,927, die Köttstorfer'sche Zahl betrug 183—206, die Jodzahl 126,8—156,6, die Refraktometerzahl (Zeiss) bei 25° C. 75°, bei ranzigem Oel 79°. Ein Tropfen Leberthran gab nach der Lösung in 2 cc Schwefelkohlenstoff mit einem Tropfen Schwefelsäure eine amethystviolette Färbung, welche nach fünf Minuten in ziegelroth übergeht. Robbenthran färbte sich unter denselben Bedingungen sofort ziegelroth.

Jodbestimmung im Leberthrane. Im gewöhnlichen Leberthrane wie im Jodleberthrane bestimmte E. Reboul[2]) das Jod nach folgender Methode: In ein Kölbchen von 150 cc giebt man 25 g Leberthran, 25 g 20 %ig. alkoholische Kalilauge, 10 g Kaliumnitrat und erhitzt dann 1 Stunde lang am Rückflusskühler aut dem Wasserbade. Danach wird die Mischung auf letzterem unter stetem Umrühren zur Trockne verdampft und das Austrocknen auf dem Sandbade vollendet; die Masse verbrennt hierbei, ohne zu entflammen, unter Entweichen schwarzer Dämpfe. Man glüht dann den Rückstand in einer Bunsen'schen Röhre unter allmählichem Zusatze von etwas Kaliumnitrat so lange aus, bis er weiss erscheint, löst ihn dann in Salzsäure, bringt die Lösung in ein 250 cc-Kölbchen, fügt 10 cc Eisenchloridlösung hinzu, ergänzt das Ganze mit Wasser auf 175 cc und verbindet schliesslich das Kölbchen mit einer Flasche, die 50 cc 5 %ig. Kaliumjodidlösung enthält, und treibt das Jod durch Erhitzen des Kölbchens über. Die Jodlösung titrirt man mit $^1/_{100}$-Normal-Natriumthiosulfat. Um bei der Destillation sich verflüchtigendes Jod zurückzuhalten, verbindet man die Flasche mit der Kaliumjodidlösung mit einem Gefässe, das Stärkekleister enthält, und bestimmt das Jod auf gleiche Weise. Zur Jodbestimmung im Jodleberthran wendet man 20 cc Eisenchloridlösung, 200 cc einer 5 %ig. Kaliumjodidlösung an und titrirt mit $^1/_{10}$-Normal-Natriumthiosulfat.

Zum sicheren *Nachweise von Robbenöl im Leberthrane* empfiehlt Dowzard[3]), die Refraction mittelst des Amagal-Jean'schen Oleorefractometers zu bestimmen. Vor der Prüfung muss der Thran erst mit 98 %ig. Alkohol digerirt, auf 30° C. erwärmt und nach

1) Rev. intern. des falsif. 11, 92. 2) Bullet. de Pharm. du Sud-Est 1898, 292. 3) Pharm. Journ. 1898.

der Trennung vom Alkohol bei 110° getrocknet werden. Reiner Leberthran (Englischer, Norwegischer, Neufundländer) zeigt eine Refraction von + 44 bis 45, Robbenöl dagegen eine solche von + 32 bis 32,5, Gemische beider Oele: 90 + 10 = + 43,25; 80 + 20 = + 42; 50 + 50 = + 38,25; 20 + 80 = + 34,5; 10 + 90 = + 33,25.

Die Leber einer Schildkröte, *Chelonia midas,* liefert ebenfalls ein dem Leberthran ähnliches Oel, welches bei 15° C. das spec. Gewicht 0,905 aufweist (officineller Thran = 0,924—0,927; vergl. Hirsch-Schneider's Kommentar zum D. A.-B. III) und sich beim Abkühlen auf +6° butterartig verdickt. Nach Oliviéro [1]) färbt sich der Schildkrötenleberthran mit Schwefelsäure braun, mit Salpetersäure bräunlich; Cailletet's Reagens wirkt nicht ein.

Morrhuol, ein alkoholisches Extract aus dem Leberthran, von dem schon Chapoteaut im Jahre 1866 behauptete, dass es die wirksame Substanz des Leberthranes darstelle, enthält nach neueren Untersuchungen von Gundlich [2]) entweder nur Spuren oder überhaupt kein Jod und Brom, dagegen eine grosse Menge von Aminen. Gundlich stellte das Morrhuol dar durch Behandlung des gewöhnlichen Leberthranes mit Natriumbicarbonatlösung (zur Neutralisation etwa vorhandener freier Fettsäuren), Ausschütteln mit 90 %ig. Alkohol und Abdampfen der so gewonnenen alkoholischen Lösung. Das erhaltene Extract, welches dem Morrhuol des Handels vollkommen entsprach, besass ein spec. Gew. von 0,900 bei 19° C. und erstarrte bei 4° C.

Die Frage der Klassifikation der Schwämme ist auf dem zoologischen Congress zu Cambridge [3]) wieder eingehend erörtert worden. Früher hielt man die Schwämme bekanntlich für Pflanzen, bis um die Mitte dieses Jahrhunderts Dujardin und Dobie zeigten, dass sie dem Thierreiche angehören. Sie wurden zuerst als Protozoen klassificirt, aber gewisse Funktionen ihrer Zellthätigkeit bestimmten Heckel, sie zu den Coelenteraten zu zählen, während sie von anderer Seite als Metazoen, von anderer als eine selbstständige Stellung im Thierreiche einnehmend angesehen wurden. Minchin hält die Schwämme für Abkömmlinge der Choano-Flagellaten. Neuerdings kommt Heckel wieder auf seine Coelenteraten-Theorie zurück, wegen der Aehnlichkeit, die die Schwämme in gewissen Entwickelungsstadien mit den hierher gehörigen andern Thieren besitzen. Saville Kent beweist dagegen wieder die Abstammung der Schwämme von den Choanflagellaten und zwar auf Grund des Umstandes, dass gewisse Zellgruppen bei beiden Gruppen durchaus übereinstimmend gebaut sind und bei keiner anderen Gruppe vorkommen. Jedenfalls ist die Frage der systematischen Stellung der Schwämme noch immer nicht entschieden.

Ueber westindische Schwämme bringt ein Mitarbeiter des Chem.

---

1) Bullet. commerc. 1898. 2) West. Drugg. 1898, 117.
3) Chem. and Drugg. 1898, No. 958.

and Drugg.[1]) einige Angaben, denen zu entnehmen ist, dass aus Kuba nur minderwerthige Sorten von Schwämmen in den Handel gelangen, während neuerdings die Floridaküsten sehr gute Schwämme liefern, welche so gross sind, dass sie zum Gebrauche in mehrere Stücke getrennt werden müssen. Die Schwämme finden sich in Wasser von 3—6 Faden Tiefe und werden mit eisernen Haken gefischt, einige Tage auf dem Deck der Schiffe behufs Zersetzung der organischen Substanz ausgebreitet und dann in quadratisch, mit Stangen umzäunte Abtheilungen des Wassers, sogenannte „Kraals" gebracht, worauf man die äussere Haut entfernt, die Schwämme ausquetscht und bei Seite legt. Auch an der Küste von British Honduras werden viele Schwämme gewonnen, aber nicht von besonders guter Qualität.

Das Beschweren der Schwämme wird seit alter Zeit in verschiedener Weise ausgeübt. Früher wurde dazu Sand und Kalk benutzt, wie aber in Drugg. Cicular[2]) mitgetheilt wird, verwarfen die Fälscher schliesslich diese Substanzen, um ihre Zuflucht zu Glycerin und Natriumsilikat zu nehmen. Neuerdings sind sie wieder zu Sand, aber in Verbindung mit Salzsoole, zurückgekehrt, von der die Schwämme eine grosse Menge absorbiren, wenn sie hineingetaucht werden.

Untersuchungen über die Giftigkeit der Heloderma suspectum, einer wunderschönen amerikanischen Eidechse, stellte C. G. Santesson[3]) an.

1) Chem. and Drugg. 1898, No. 5.
2) Drugg. Circ. and chem. Gaz. 1898, No. 7.
3) Amer. Journ. of Pharm. 1897, Vol. 69, No. 8, 391—398.

II. Pharmaceutische Chemie.

A. Allgemeines.

Vorrede zur Kölner Pharmakopöe von 1565; von F. Bellingrodt[1]), Köln.

Bemerkungen zu der beabsichtigten Neuauflage des Arzneibuches für das Deutsche Reich; von Bruno Hirsch[2]).

Ausführungsbestimmungen für das Deutsche Arzneibuch; von G. Arends[3]).

Ueber Arzneimittelprüfungen Einst und Jetzt. Vortrag von H. Beckurts[4]) auf der 27. Hauptversammlung des Deutschen Apotheker-Vereins in Köln.

Als *Tfol* wird ein Stein bezeichnet, dessen sich die Araber in Algier und Tunis zum Waschen ihres Burnus bedienen. Dieser „Seifenstein", der auf allen Märkten von Oran bis Tunis verkauft wird, stellt eine wachsartige und etwas fettig anzufühlende Masse dar, der in allen Departements von Algier gefunden wird und nach den Metalloxyden, welche er enthält, verschiedene Färbung zeigt. Er ist bald roth, bald grau, bald alabasterweiss. Nach Lahache[5]) besteht er aus Alkali- und Erdsilikaten, kohlensaurem Kalk, feiner gallertartiger Kieselsäure, Thonerde, Alkali- und Erdsulfaten und Chlorüren. Die Menge wasserlöslicher Stoffe ist zu gering, um in den Alkalicarbonaten die Ursache der reinigenden Aktion zu suchen. Das Mineral wirkt beim Waschen als Absorbens. Lahache empfiehlt es zur Emulgirung von schwerem Theeröl, von welchem 20 g fein gepulverter Seifenstein 100 g absorbiren, ohne dass es möglich ist, durch Wasserzusatz das Oel abzuscheiden. Befeuchtet man vor dem Aufschütten des Theeröles die Masse mit Wasser, so lässt sich eine stabile, braune, homogene Pasta erhalten, aus der sich eine antiseptische Emulsion ex tempore herstellen lässt.

Ueber die Refraction von Lösungen und eine einfache Methode, den Gehalt der Lösungen vermittelst der Refraction zu bestimmen;

---

1) Apoth.-Ztg. 1898, S. 164. 2) Pharm. Centralhalle 1898, S. 240.
3) Vortrag, geh. a. d. Naturf.-Vers. 1898, Düsseldorf.
4) Apoth.-Ztg. 1898, S. 631. 5) Journ. de Pharm. 1898, p. 57.

von Ernst Edw. Sundwik[1]). Zwischen dem Gehalt und der Refraction einer Lösung besteht ein sehr einfaches Verhältniss. Die Refraction nimmt mit der zunehmenden Menge des Lösungsmittels ab, nicht aber in völlig umgekehrtem Verhältniss. Sie ist = 1,333 und nicht = 0, wenn man zur Lösung unendlich viel Wasser nimmt. Der Beweis, dass dieser Faktor bei fortwährender Verdünnung unverändert bleibt und dass die Verminderung bezw. die Vergrösserung der Refraction von dem anderen Stoff abhängt, ist vom Verf. erbracht. Dieser Faktor mit der Refraction 1,333 ist aber das Wasser, d. h. hier das Lösungsmittel. Wenn also dieselbe Menge eines Salzes (in Grammen) zu verschiedenen Volumen eines Lösungsmittels (Wasser) gelöst wird, so kann die Partialrefraction des Lösungsmittels als unverändert und die Variationen der Refraction als nur durch das Salz bedingt angesehen werden. Hieraus folgt wieder, dass, wenn gleiche Quantitäten desselben Stoffes (in Grammen) zu verschiedenen Volumen durch ein Lösungsmittel gelöst werden, diese Volume (V und V′) in umgekehrtem Verhältniss zu den Refractionen der Lösungen (diese durch die Refraction des Lösungsmittels vermindert) stehen müssen. D. h. $V : V' = b' - \beta : b - \beta$, wo V und V′ die Volume der Lösungen, b und b′ die denselben entsprechenden Refractionen und β die Refraction des Lösungsmittels bedeutet. Ist dieser letzte Schluss in allen Fällen richtig, und das ist er nach den Untersuchungen des Verfassers mit einer Ausnahme, so kann auf ihm eine quantitative Bestimmungsmethode des gelösten Stoffes aufgebaut werden. Eine Ausnahme vom obigen Gesetz bilden die concentrirten Lösungen. Es findet nämlich beim Lösen von Glycerin und Salzen in Wasser eine Contraction statt, bis die Verdünnung einen gewissen Grad erreicht hat. Alsdann erfolgt bei weiterer allmählicher Verdünnung weder weitere Zusammenziehung, noch Ausdehnung, und die Gesetzmässigkeit ist wieder genau. Vermeidet man also eine derartige Beeinflussung der Gesetzmässigkeit, so ist eine quantitative Bestimmung des gelösten Stoffes ohne Schwierigkeit und ohne Benutzung eigens dafür gemachter Refractionstabellen auszuführen. Man bestimmt zu dem Zweck bei Zimmertemperatur erstens die Refraction der zu untersuchenden Lösung. Weiter löst man eine bestimmte Menge desselben Stoffes zu einem beliebigen Volumen, z. B. 1—2 g auf 3 bis 10 cc Lösung, bestimmt deren Refraction ebenfalls und berechnet dann nach obiger Formel den Gehalt der ersten Flüssigkeit. Ist z. B. die Refraction einer zu bestimmenden Kochsalzlösung = 1,3412 und die einer zweiten, durch Lösen von 31,1 g NaCl zu 3000 cc hergestellten Lösung = 1,33464, so berechnet sich der Gehalt der ersteren an NaCl, wie folgt: $3000 : y = (1{,}3412 - 1{,}333) : (1{,}33464 - 1{,}333)$; $y = 600$. 600 cc der zu untersuchenden Lösung enthalten also 31,1 g NaCl. (Die Werthe $b' - \beta$ und $b - \beta$ sind als ganze Zahlen zu rechnen.) Ganz be-

1) Pharm. Centralhalle No. 38, S. 681—85.

sonders ist darauf zu achten, dass alle Apparate und Gefässe gleichmässig die Zimmertemperatur besitzen. Verwendbar sind bei diesen Bestimmungen neben dem grossen Zeissschen Refractometer auch der kleinere „à vision directe", sowie der Pulfrichsche Apparat.

Ueber neuere Nutzanwendungen des electrischen Stromes für chemisch-präparative Zwecke. Ueber diesen Gegenstand hielt J. Jacobson [1]) in der Deutschen Pharmaceutischen Gesellschaft einen sehr instruktiven Vortrag.

Die qualitative Metallanalyse ohne Anwendung von Schwefelwasserstoff lässt sich nach Rawitch [2]) ausführen, wenn man in folgender Weise verfährt: Nach dem Ausfällen der unlöslichen Chloride mit Salzsäure fällt man mit Schwefelammon und behandelt dann das Filtrat, das die Metalle der I., II. und V. Gruppe enthält, mit Salzsäure, um die V. Gruppe zu fällen. Der durch Schwefelammon erhaltene Niederschlag wird gleichfalls mit Salzsäure behandelt, wobei natürlich die Sulfide der IV. Gruppe und des Nickels und Kobalts ungelöst bleiben. Es ersetzt also bei dieser Methode die Fällung mit Schwefelammon 3 Manipulationen des gewöhnlichen Ganges: die Fällung mit Schwefelwasserstoff, die Behandlung der Sulfide mit gelbem Schwefelammon und die Fällung der III. Gruppe.

Ueber den Ersatz des Schwefelwasserstoffs und des Schwefelammoniums in der Analyse durch Ammoniumdithiocarbonat. In der Juni-Sitzung der Deutschen Pharmaceutischen Gesellschaft hielt M. Vogtherr [3]) über obiges Thema einen Vortrag, in welchem er zunächst die Uebelstände darlegte, welche der Gebrauch des Schwefelwasserstoffgases mit sich bringt und sodann die bisherigen, von anderer Seite unternommenen Versuche des Ersatzes des Schwefelwasserstoffs recapitulirt. Vogtherr verfolgt das Ziel, den Schwefel des Schwefelkohlenstoffs zu verwenden, indem er ihn in eine leicht zersetzbare Thio- oder Sulfokohlensäure überzuführen suchte. Er gelangte schliesslich zur Verwendung der Dithiokohlensäure HS — CO — SH, und zwar des Ammoniumsalzes derselben. Das Ammoniumdithiocarbonat $CO(SNH_4)_2$ wird dargestellt, indem man 5 Theile Schwefelkohlenstoff in einer Glasstöpselflasche mit 9 Theilen Ammoniak von 20 % oder 6—7 Theilen von 30 % mischt und bei gewöhnlicher Temperatur so lange unter öfterem Umschütteln damit in Berührung lässt, als noch CS_2 aufgelöst wird. Man neutralisirt dann mit Salzsäure oder Essigsäure so weit, dass der entstehende gelbe Niederschlag der freien Dithiokohlensäure nur noch langsam wieder gelöst wird. Schliesslich verdünnt man die Flüssigkeit auf das drei- bis vierfache Vol. mit Wasser. Das Reagens ist eine orangegelbe Flüssigkeit von ammoniakalischem, nur wenig an Schwefelverbindungen erinnerndem Geruch.

1) Ber. d. Deutsch. Pharm. Ges. VII, 1898, Heft 3.
2) Russ. phys.-chem. Ges.; Chem. Ztg. 1898.
3) Ber. d. Deutsch. Pharm. Ges. VIII, 1898, Heft 6.

Verhalten gegen Säuren: Versetzt man das Reagens mit Schwefelsäure bis zur sauren Reaction, so entsteht ein hellgelber Niederschlag (Dithiokohlensäure), der sich so lange wieder löst, als beim Zusatze noch freies Ammoniak vorhanden ist.

Verhalten gegen Metallsalzlösungen: Alkalisalze werden ebensowenig wie Erdalkalisalze gefällt. — Magnesiumsalze werden schleimig gefällt, Niederschlag in Chlorammonium und Säuren leicht löslich. — Aluminiumsalze werden in saurer Lösung nicht, in alkalischer als Aluminiumhydroxyd gefällt. — Ferrosalze werden in saurer Lösung nicht, in alkalischer tief schwarz gefällt. — Ferrisalze werden in stark saurer Lösung nicht gefällt, obgleich sich die Flüssigkeit tiefroth färbt. In schwach saurer Lösung tritt theilweise Fällung ein, die beim Erhitzen verschwindet, beim Erkalten wieder erscheint. In alkalischer Lösung wird ein Theil des Eisens als Ferrisulfat nebst Schwefel gefällt, ein anderer Theil bleibt als Rhodanid in Lösung. — Chromisalze werden in saurer Lösung nicht, in alkalischer dagegen vollständig gefällt. — Chromsaure Salze werden in saurer Lösung unter Abscheidung von Schwefel zu Chromisalzen reducirt, ohne dass Chrom gefällt wird. In alkalischen Lösungen tritt erst Reduction, dann Fällung von Chromihydrat ein. — Mangansalze werden in alkalischer Lösung fleischfarben, in saurer Lösung nicht gefällt. — Nickelsalze werden auch in schwach saurer Lösung in der Kälte braun gefällt. Beim Kochen löst sich der Niederschlag vollständig. (Unterschied von Kobalt.) Aus alkalischer Lösung wird schwarzes Nickelsulfid abgeschieden. — Kobaltsalze werden in saurer Lösung schwarz, in stark saurer Lösung nicht gefällt. Aus alkalischer Lösung wird sämmtliches Kobalt als Sulfid gefällt. Bei Anwesenheit von KCN im Ueberschuss werden Kobaltsalze durch das Reagens nicht gefällt. — Zinksalze werden in alkalischer Lösung weiss, in saurer nicht gefällt. — Bleisalze werden in stark saurer Lösung selbst dann nicht gefällt, wenn man sie nachträglich mit Wasser verdünnt. Schwach saure Lösungen werden vollständig gefällt. In neutralen Lösungen entsteht ein rothbrauner Niederschlag, ebenso in alkalischen. — Kupferlösungen werden aus schwach saurer wie schwach alkalischer Lösung gefällt. — Silberlösungen werden in sauren Lösungen schwarz gefällt. — Merkurosalze werden in sauren Lösungen schwarz gefällt, ebenso Merkurisalze. — Cadmiumsalze werden aus saurer Lösung gelb gefällt. Der Niederschlag ist weder in verdünnten Säuren noch in Ammoniak löslich. — Wismuthsalze fallen aus saurer Lösung braunschwarz — Arsenig- und arsensaure Salze. Aus ausgesprochen saurer Lösung wird Arsen als gelbes Schwefelarsen gefällt. Der Niederschlag entsteht sofort, sowohl aus Arseniten wie Arsenaten. Der Niederschlag ist in dem Reagens wie in Ammoniak leicht löslich. — Antimonsalze, Stanno- und Stannisalze werden aus saurer Lösung durch das Reagens als Sulfide mit denselben Farben gefällt, wie durch Schwefelwasserstoff. Ein Ueberschuss des Reagens löst die Niederschläge erst in der Hitze.

Auf Grund dieser Reactionen hat der Verfasser einen aus der citirten Originalarbeit ersichtlichen Gang des qualitativen Nachweises der Metalle mit Hülfe von Ammoniumdithiocarbonat ausgearbeitet, aus dem ersichtlich ist, dass das Reagens in der That geeignet erscheint, den Schwefelwasserstoff und das Schwefelammonium, wenn nicht in allen, so doch in sehr vielen Fällen zu ersetzen. Da die Lösung in beliebiger Menge jederzeit dargestellt und bis zu 30 % stark gemacht werden kann, da sie kaum nach Schwefelwasserstoff riecht und sich doch wie dieser und das Schwefelammonium zugleich verhält, so empfiehlt es sich, den Körper an Stelle jener übelriechenden Präparate zu benutzen.

Ueber die Verwendbarkeit der *Thioessigsäure als Ersatz für Schwefelwasserstoff* mit besonderer Berücksichtigung der Prüfungsvorschriften des D. A.-B. hat F. Dietze[1]) Versuche angestellt. Derselbe hat gefunden, dass diese Säure und deren Ammonsalz in den meisten Fällen sehr gut brauchbar ist, bei der Prüfung auf Eisengehalt steht aber die Thioessigsäure dem Schwefelwasserstoff an Genauigkeit entschieden nach. Unangenehm ist der bei dem zum Ausfällen der Metalle nöthigen Erhitzen auftretende Geruch, welcher dem des Schwefelwasserstoffs nichts nachgiebt. Der vorläufige hohe Preis der Thioessigsäure wird sich nach Ansicht Dietzes bei allgemeiner Anwendung und Vergrösserung des Bedarfs bedeutend erniedrigen lassen.

Ueber die Ersatzmittel für Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium äusserte sich Klein[2]) im Anschluss an den Vorschlag Vogtherr's[3]), welcher die Einführung des Ammoniumdithiocarbonats in die Analyse befürwortete, dahin, dass im systematischen Gange der qualitativen Analyse der Schwefelwasserstoff nicht ersetzt werden kann. Ob das von Vogtherr beschriebene und offenbar doch mit gutem Erfolg angewendete Ammoniumdithiocarbonat diese Verbindung wirklich sei, bezweifelt Klein. Das Reagens dürfte sich seiner Meinung nach vielmehr bei einer näheren Untersuchung als eine Mischung von dithiocarbaminsaurem und sulfokohlensaurem Ammoniak, Rhodanammonium, Schwefelammonium u. s. w. herausstellen, also in erster Linie als eine Mischung der unreinen Hager'schen Reagensflüssigkeit und des von Klein schon vor Jahren zu demselben Zwecke in reinem Zustande angewendeten Ammondithiocarbaminats.

Zur Unterscheidung von Gewichtsprocenten und Volumenprocenten macht Bleier[4]) folgende Alternativvorschläge: a) für Gewichtsprocente o/g oder o/p (event. ·/g oder ·/p), für Volumprocente o/v (event. ·/v); b) für Gewichtsprocente g/o oder p/o (event. g/. oder p/.), für Volumprocente v/o (event. v/.); c) für Gewichtsprocente g/g oder p/p, für Volumprocente v/v; d) für Gewichtsprocente o/o, für Volumprocente ·/. oder umgekehrt; e) auch sein auf dem Wiener Congress für angew. Chemie gemachter Vor-

1) Pharm. Ztg. 1898, 104. 2) Ber. d. D. Pharm. Ges. 1898, 7.
3) siehe oben. 4) Chem.-Ztg. 1898, No. 90.

schlag wäre nochmals in Erwägung zu ziehen, event. der von Weinstein bei der Diskussion gemachte Gegenvorschlag, für Gewichtsprocente das Symbol o/g oder o/p einzuführen, für Volumprocente hingegen das Symbol o/o beizubehalten.

Apparate.

C. Liebermann [1]) erlässt eine *Warnung vor alkalischen Glassorten.* Von einigen grösseren Glashandlungen wird seit längerer Zeit, namentlich zu Reagensgläsern, ein derartig alkalisches Glas verwendet, dass beim Arbeiten in solchen Glasgefässen die grössten Fehler entstehen müssen. Giesst man in die Gläser rothe Lackmustinctur, farblose Phenolphthalein-, Hämatoxylin-, Brasilinlösung, so nehmen sie sofort die intensive Färbung ihrer alkalischen Lösung an. Die Gläser sind äusserlich sehr schön blank und leicht zu reinigen und springen niemals.

Glasgefässe mit Asbestbekleidung (D. R.-G.-M. No. 65379) bringt als practische Neuerung R. A. Grosse [2]) in Ilmenau in den Handel. Dieselben erlangen durch die Asbestschicht eine grössere Widerstandsfähigkeit gegen mechanische Einflüsse (Stösse u. s. w.) und gestatten die Erhitzung der Gefässe über offener Flamme, auch wenn es sich um Destillation von Oelen, Fetten, Harzen und ähnliche für feine Glasgeräthe gefährliche Operationen handelt.

Kleine Spritzflaschen für bestimmte Flüssigkeiten, die nicht selten gebraucht werden, wenn man verschiedene Niederschläge gleichzeitig mit verschiedenen Flüssigkeiten auszuwaschen hat, stellt man sich nach Loczka leicht aus Reagensgläsern her [3]).

Zur Reparatur schadhafter Platintiegel bringt man nach Fr. Stolba [4]) in die Risse des gereinigten Tiegels mittelst eines Pinsels Chlorsilber und glüht schwach in einem anderen mit Holzkohle gefüllten Tiegel aus. Wenn nöthig, wiederholt man die Operation Zum starken Glühen können die reparirten Gefässe natürlich nicht mehr verwendet werden.

Eine practische Fassung für Platinspatel und andere dem Feuer ausgesetzte Gegenstände ist nach F. Friedrichs [5]) ein Handgriff aus porösem Porzellan- oder Thonrohr, in welchem sich der Gegenstand durch Glas leicht befestigen lässt. Man erhitzt zu diesem Zweck das Thonrohr an einem Ende zum Glühen, bringt ein kleines Stück Glasrohr oder Glasstab, welches ebenfalls bis zum Weichwerden erhitzt wurde, in das Rohr, erhitzt letzteres nochmals und führt das glühende Ende des Platingegenstandes in die jetzt fest mit der inneren Thonwand verbundene Glasmasse, worin nach dem Erkalten das Platin fest haftet. Das poröse Thonrohr ist ein schlechter Wärmeleiter und verhindert das Abspringen der bindenden Glasmasse bei plötzlicher Abkühlung.

Die Anwendung von Glimmer an Stelle von Platinblech empfahl Janzen [6]) zur Feststellung der Flüchtigkeit oder Feuerbeständigkeit der Körper, da die Durchsichtigkeit der Glimmerplatten die Beobachtung der Rückstände besser gestattet als das Platinblech.

Gefässe aus platinirtem Porzellan u. dergl. für chemische Zwecke werden nach einem Hans v. Helmolt in Grünau (Mark) ertheilten Patente (D. R.-P. No. 92707) dadurch hergestellt, dass man auf das Porzellan eine Schicht von Glanzplatin aufträgt, sie einbrennt und darauf galvanisch verstärkt. Die sonst zu gleichem Zweck verwendete Zwischenschicht von Gold oder Silber, die leichter schmilzt, ist somit vermieden worden.

---

1) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 1898, 31, 1818.
2) Pharm. Ztg. 1898 (Abbildung). 3) ebenda (Abbldg.).
4) Ztschr. f. analyt. Chemie. 5) Chem.-Ztg. 1898, S. 917.
6) Apoth.-Ztg. 1897, 104.

Exsiccatoreinsatz nach Wolff[1]. Vier Messingplatten sind in Etagen angeordnet, die oberste Platte trägt Oeffnungen für Uhrgläser, während die unteren Abtheilungen zur Aufnahme entsprechend geformter Glasschalen dienen. Der Einsatz besitzt oben einen Bügel, der das Herausnehmen und Transportiren desselben wesentlich erleichtert.

Schütteltrichter mit Reserveraum für mehrfache Ausschüttlungen einer Flüssigkeitsmenge nach Posner[2]. Dieser Schütteltrichter dient dazu, bei wiederholtem Ausschütteln einer Flüssigkeit mit Aether, Chloroform u. s. w. das lästige und leicht zu Verlusten führende Umgiessen bezw. Abpipettiren der gesättigten Schicht zu vermeiden, und kann besonders bei der quantitativen Alkaloïdbestimmung mit Vortheil verwendet werden. Die Firma Max Kaehler & Martini, Berlin W., hat die Herstellung und den Vertrieb des kleinen Apparates übernommen.

Ein Dialysirapparat nach Siegfried[3] wird durch die Firma Franz Hugershoff in Leipzig ausgeführt.

Neue Gasentwicklungsapparate nach E. Jäger[4]. Die Firma Dr. Peters & Rost, Berlin N., Chausseestr. 3, hat die Herstellung und den Vertrieb des als Gebrauchsmuster geschützten Apparates übernommen.

Ueber eine Gaswasch- und Trockenflasche, welche mit besonders grosser Oberfläche wirkt, berichtet das Glastechnische Laboratorium von Gustav Müller-Ilmenau[5].

Trockenofen mit constanter Temperatur von M. C. Schuyten[6] construirt. Den Apparat liefert die Firma Max Kaehler & Martini in Berlin.

Heiz- und Kochapparate für elektrischen Betrieb, für Gas-, Spiritus-, Benzin- und Petroleumheizung sind in Pharm. Ztg. 1898, No. 94 beschrieben und abgebildet worden. Es darf diese Zusammenstellung als practische Ergänzung des Aufsatzes von Köhler, über Heizungs- und Beleuchtungsanlagen in kleineren pharmaceutischen Betrieben[7] betrachtet werden. Im Anschluss hieran sei noch auf den

Spiritus-Gaskocher nach Brüggemann[8] aufmerksam gemacht, der sich ebenfalls als sehr practisch und haltbar erwiesen hat.

Gas-Bunsenbrenner mit Schraubenhahnverschluss nach R. Meyer[9] bringt die Firma Rob. Muencke in Berlin NW. in den Handel.

Einen neuen von Alton verbesserten *Bunsen'schen Brenner*, der von der Northern Light Comp. in Brooklyn (N.Y.), Gates Avenue 516 gefertigt wird, beschrieb Osw. Schreiner[10].

Eine *Vorrichtung zur Erhaltung eines constanten Niveaus beim Abdampfen und zum automatischen Auslöschen des Brenners* wurde von Villard und Boeuf beschrieben[11].

Der *Apparat zum gefahrlosen Eindampfen feuergefährlicher Flüssigkeiten* von A. von der Linde[12] besteht aus einem Gussmantel mit eingesetztem Becher und losem Rost, welcher so angeordnet ist, dass selbst bei heftigen Windstössen eine Belästigung durch Asche ausgeschlossen ist. Die Heizung geschieht mittelst Würfeln aus Glühstoff, welche sich leicht durch den Bunsen-Brenner oder nach dem Uebergiessen mit Spiritus anzünden lassen. Ein solcher Würfel glüht in obigem Apparat vollständig geruchlos 2—3 Stunden lang und ist bei der ganz gleichmässigen Wärmeentwickelung ein Springen von Bechergläsern und Schaalen, sowie das unangenehme Stossen der Lösungen gänzlich vermieden. Den glühenden Würfel kann man ruhig mit Alkohol,

---

1) Pharm. Ztg. 1898 (Abbldg.). 2) Chem.-Ztg. 1898, No. 82; Pharm. Ztg. 1898, 805 (Abbldg.). 3) Pharm. Ztg. 1898, S. 734 (Abbldg.).
4) Ztschr. für angew. Chem. 1898, 42; Pharm. Ztg. 1898, S. 805 (Abbldg.).
5) Ztschr. für angew. Chem. 1898, 4; Pharm. Ztg. 1898 (Abbldg.).
6) Pharm. Centralh. 1898; Chem.-Ztg. 1897, 1049.
7) Pharm. Ztg. 1897, No. 17. 8) ebenda 1898, 879 (Abbldg.).
9) Chem.-Ztg. 1898, 24 (Abbldg.). 10) Pharm. Review 1898, 231.
11) Merck's Report. (Pharm. Ztg. No. 28) (Abbldg.).
12) Ztschr. für angew. Chem. 1897, Heft 17, S. 567.

Benzin, Aether, Aceton oder dgl. übergiessen, ohne dass eine Entflammung eintritt; eine Ausnahme hiervon bildet der Schwefelkohlenstoff. — Den Vertrieb des Apparates, sowie des Glühstoffs hat die Firma E. Leybold's Nachfolger in Köln a. Rh. übernommen.

Schmelz-, Destillir- und Sublimir-Apparat. Dieser Apparat der Firma Max Kähler & Martini [1]) in Berlin gleicht einer Infundirbüchse; der Helm des kleinen aus Porzellan gefertigten Apparates trägt 2 Oeffnungen zum Einleiten von Kohlensäure, zum Einsetzen eines Thermometers oder eines Rührapparates.

Neuerung an Destillirapparaten zur Gewinnung keimfreien Wassers. D. R.-G.-M. 81 789 [2]).

Einen neuen Destillationsaufsatz für quantitative Bestimmungen beschreibt Gartenmeister [3]).

Einen *Rückflusskühler* empfehlen Sudborough und Feilmann [4]), bei welchem die Kühlfläche von den Dämpfen umgeben und auf solche Weise eine bedeutend schnellere Abkühlung erzielt wird. Gerade umgekehrt wie bei den sonst üblichen Kühlern durchstreicht bei diesen die verdampfende Flüssigkeit den Mantel des Kühlers, während die sich fortwährend erneuernde Kühlflüssigkeit den Kern desselben erfüllt. Durch diese Anordnung wird auch eine Verunreinigung der condensirten Flüssigkeit durch das Kühlwasser unmöglich gemacht.

Eine *Kühlvorrichtung für Wasser und andere Flüssigkeiten* hat Fred. Guttenberg [5]) in Brooklyn sich patentiren lassen, welche es gestattet, jede beliebige grössere Flasche an eine feststehende, in einen Kühlraum führende Rohrleitung anzuschliessen.

Einen einfachen *Vacuumapparat* hat Fellerer [6]) angegeben. Ein 10 Liter fassender Glaskolben wird, durch einen Gummiring fest schliessend, mit dem Vacuumhelm versehen. Der letztere ist doppelwandig aus Blech gearbeitet und als Kühler eingerichtet. Der Stutzen, welcher mit der Wasserluftpumpe in Verbindung gebracht wird, befindet sich unterhalb des Kühlers, also an einer Stelle, wo die zu destillirende Flüssigkeit nicht mehr als Dampf, sondern tropfbar flüssig vorhanden ist.

Rührapparate für Motor- und Handbetrieb [7]). Diese Apparate dienen zum gleichzeitigen Rühren in 6 oder mehr Gefässen; die um ihre Axe beweglichen Rührstäbe sind mit 2 bezw. mehreren sich gegenüberstehenden, etwa 2,5 cm breiten Flügeln versehen, welche durch Vor- und Rückbewegung eine ausserordentlich kräftige Durchschüttelung herbeiführen.

Turbine. Die von H. Tryller [8]) construirte Laboratoriumsturbine, welche durch die Wasserleitung getrieben wird, hat an Stelle des sonst üblichen Schaufelrades eine Scheibe aus Drahtnetz, gegen dessen Maschen der Stoss des Wassers wirkt. Diese neue Turbine fertigen Max Kähler u. Martini in Berlin.

Neuer heizbarer Schüttelapparat nach W. Karsten [9]), der das Schütteln eines Reactionsgefäss unter gleichzeitiger Heizung oder Kühlung gestattet und dabei nur eine geringe Arbeitskraft erfordert. Der Apparat wird durch Dr. Peters u. Rost in Berlin N. in den Handel gebracht.

Ein Extractionsapparat für schwere Flüssigkeiten (Chloroform, Schwefelkohlenstoff u. s. w.) wurde von Jahoda [10]) in Vorschlag gebracht.

Apparat zur Extraction grösserer Flüssigkeitsmengen mit Aether nach Malfatti [11]).

---

1) Pharm. Centralh. 1898 (Abbldg.). 2) Apoth.-Ztg. 1898 S. 334 (Abbldg.). 3) Chem.-Ztg. 1898 S. 282; Pharm. Ztg. 1898 (Abbldg.). 4) Pharm. Ztg. 1898 (Abbldg.). 5) ebenda, 658 (Abbldg.). 6) Südd. Apoth.-Ztg. 1897, 861. 7) Pharm Ztg. 1898 (Abbldg.). 8) Ber. d. D. Chem. Ges. 1897, 1729. 9) Ztschr. für angew. Chem. 1898, 34; Pharm. Ztg. 1898 (Abbldg.). 10) Ztschr. des Oesterr. Apoth.-Ver. 1897, 36; Pharm. Ztg. 1898 (Abbldg.). 11) Ztschr. für analyt. Chemie 1898, 6; Pharm. Ztg. 1898, 562 (Abbldg.).

Einen *Extractionsapparat für Laboratorien* empfiehlt B. Donner[1]) (D. R.-P. No. 99226).

Einen *Reagentienschrank* zur übersichtlichen Aufstellung von hunderten von Gläsern empfiehlt W. A. Frost[2]).

Einen neuen Filtrirapparat hat Rob. Schreiber[3]) in Frauenwald in Thür. angefertigt. Ein Glastrichter führt durch den Stopfen eines Kugeltrichters. Letzterer ist durch einen Zweiweghahn verschliessbar, an dem nach zwei Seiten auslaufende Schenkel sitzen, die durch die Stopfen zweier Filtrirflaschen gehen. Der Apparat ist überall da mit Vortheil anwendbar, wo man gezwungen ist, die in den verschiedenen Stadien ablaufenden Filtrirflüssigkeiten gesondert aufzufangen, um sie dann getrennt weiter verarbeiten zu können.

Ein practisches Filtrirgestell beschreibt H. Faber[4]). Zwei kreisrunde, in mässiger Entfernung über einander liegende Scheiben von ungleichem Durchmesser sind an einer Röhrenachse befestigt, vermittelst welcher sie um eine verticale Achse gleichzeitig drehbar sind. Die obere Scheibe ist durchlöchert und von kleinerem Durchmesser als die untere. Sie dient als Trichterhalter, die untere zum Aufstellen der Filtrir- und Bechergläser. Durch diese Anordnung wird die gleichzeitige Ausführung von 6—8 Filtrationen an einer Stelle ermöglicht und eine grosse Raumersparniss erzielt. Die obere Scheibe ist verstellbar.

Filtrirpapiere verschiedener Herkunft sind von Gawalowski[5]) auf ihre Brauchbarkeit für chemische Zwecke geprüft worden. Aus den Ergebnissen des Verf. geht hervor, dass die bekannten deutschen und österreichischen Fabrikate den schwedischen Marken in Bezug auf den Aschengehalt und die Filtrirfähigkeit nicht nur ebenbürtig sind, sondern dieselben mitunter weit überragen. Auch der Preis der deutschen Papiere ist im Mittel niedriger als derjenige der schwedischen Marken.

Ein neues Asbestfilterrohr nach A. Goske[6]). Das Rohr geht konisch zu und verengt sich an der Spitze des Conus stark. Hier ist ein Kügelchen mit zwei seitlichen engen Löchern angebracht. Auf die Kugel wird trockener wolliger Asbest gelegt und mit einem Stabe etwas angedrückt, so dass eine Lage von etwa 5 mm entsteht. Auf diese wird unter Saugen ein Quantum aufgeschwemmten Asbestes gegossen. Weiter verfährt man wie üblich. Man braucht bei diesen von C. Gerhardt in Bonn hergestellten Röhren wenig Asbest und erzielt, was Filtrirgeschwindigkeit und klares Durchlaufen anbetrifft, die besten Resultate.

Einen *neuen Absaugkolben* mit trichterförmig erweitertem Halse construirte R. Walther[7]) in Dresden. An Stelle der bei den alten Filtrir- oder Absaugkolben benöthigten Kautschukstopfen tritt ein Kautschukring, welcher für alle Kolben- und Trichtergrössen ohne Weiteres passt und eine gute Dichtung bewerkstelligt. Ohne Zug und Druck kann der Trichter, leer wie gefüllt, vom Kolben gehoben und gewechselt werden. Die Arbeit des Abfiltrirens ist dadurch eine bequemere und schnellere, die Anschaffungskosten werden durch Wegfall der Kautschukstopfen bedeutend reducirt. Die neuen Trichterkolben sind von Richard Diez in Sonneberg (S.-M.) zu beziehen.

Ein tragbarer Apparat für die Kohlensäurebestimmung in der Luft wurde von O. Bleier[8]) in Vorschlag gebracht. Bei Benutzung desselben ist man nicht gezwungen, die zu untersuchende Luft genau bei dem Druck der umgebenden Atmosphäre abzumessen, was besonders dann angenehm ist, wenn man eine Luftprobe nicht direct der umgebenden Luft entnimmt, sondern einem Gasometer oder einer Pipette, in der sie eingeschmolzen ist.

---

1) Pharm. Ztg. 1898 (Abbldg.). 2) ebenda. 3) Chem-Ztg. 1898, 39; Apoth.-Ztg. 1898. 4) ebenda. 5) Oesterr. Chem.-Ztg. 1898, 2. 6) Chem.-Ztg. 1898, 21; Apoth.-Ztg. 1898, S. 133 (Abbldg.). 7) Pharm. Ztg. 1898, S. 660 (Abbldg.). 8) Chem. Centralblatt 1898, 1. 16; Pharm. Ztg. 1898 (Abbldg.).

Für die Bestimmung des specifischen Gewichtes leicht flüchtiger und rauchender Flüssigkeiten hat Klar [1]) ein besonderes Wägegläschen construirt, bezüglich dessen auf die Originalarbeit verwiesen werden muss. Von besonderem Werth sind die Angaben des Verfassers über die Bestimmung des specifischen Gewichtes von niedrig siedenden Flüssigkeiten. Bei der Prüfung von Aether z. B. findet Klar, wie dies auch von Arends [2]) früher hervorgehoben worden ist die Hauptursache der oft fehlerhaften Resultate in der durch die Verdunstungskälte des Aethers hervorgerufenen Verdichtung von Wasser auf der Oberfläche der Flüssigkeit. Er vermeidet diesen störenden Umstand durch Anwendung eines geschlossenen, sehr engen Wägeglases und fordert ausserdem möglichst schnelles, einmaliges Wägen. Arends dagegen, dem allerdings das Klar'sche practische Wägeglas nicht zur Verfügung stand, hatte seinerzeit gefunden, dass die Resultate bei der Wägung von Aether um so constanter und sicherer wurden, je mehr die (den Wägecylinder umgebende) Atmosphäre mit Aetherdampf erfüllt war, besonders aber dann, wenn der Aether in ein Gefäss gegossen wurde, welches wenige Minuten vorher schon mit demselben gefüllt gewesen war. Der hierin liegende scheinbare Widerspruch mit den Ansichten von Klar lässt sich durch die verschiedenen Versuchsbedingungen erklären. Jedenfalls darf man heute den Anweisungen Klar's, die sich unter Berücksichtigung der ihm zur Verfügung stehenden technischen Hülfsmittel vollkommen den thatsächlichen Verhältnissen anpassen, ruhig Folge leisten.

Eine *neue Messpipette und Messbürette* construirte Otto Bleier [3]). Dieselbe besteht im wesentlichen aus einer Quetschhahnbürette von 25 cc Inhalt, getheilt in $^1/_{10}$ cc, mit Kugelansätzen von 20, 50, 100 und 200 cc Fassungsvermögen. Bei Anwendung dieses Apparates werden Messpipetten und im allgemeinen auch Messkolben entbehrlich. Fabrikant Paul Haack, Wien.

Vollpipette. Eine besondere Form der Pipette giebt Lobry de Bruyn [4]) an, die darin besteht, das untere Ende der Pipette auf 3—4 cm Länge zu höchstens 1 mm innerem Durchmesser zu verengern. Der Vortheil besteht darin, dass das Abfliessen sofort aufhört, falls nur noch das capillare Rohr mit Flüssigkeit gefüllt ist.

Eine Pipette mit automatischer Einstellung construirte H. Bremer [5]).

Pipettenfüllapparat nennt E. Euler [6]) eine Vorrichtung, durch welche das oft lästige und nicht immer ungefährliche Ansaugen mit dem Munde überflüssig gemacht werden soll. Die Vorrichtung besteht aus einem mit Ventilen versehenen Gummiballon, welcher mittelst eines anhängenden Schlauchendes über das Mundstück der Pipette gezogen wird. Durch Zusammendrücken des Ballons bei geöffnetem Ventil und Schliessen der letzteren bildet man einen luftverdünnten Raum, der das Ansaugen bewirkt, während ein leiser Druck auf den Ventilhebel genügt, um das Aufsteigen der Flüssigkeitssäule zu unterbrechen und nach dem Einstellen die Titrirlösung ausfliessen zu lassen. Die Vorrichtung wird von C. F. Bausch's Nachfolger in München in den Handel gebracht.

Eine Meniscus-Einstellungsblende empfiehlt Bergmann [7]) für maassanalytische Arbeiten. Geliefert werden die Blenden durch die Firma Wilh. Heering in Berlin SW.

Eine Messvorrichtung für grössere Mengen von Normalflüssigkeiten, Wasser u. dergl. hat Bleier [8]) construirt.

Ein *Normal-Procent-Araeometer* nennt Fuchs [9]) einen Apparat, der gestattet, direct die procentuale Menge einer gelösten Substanz an der Skala

1) Pharm. Ztg. 1898, No. 26. 2) ebenda, 1892, No 7.
3) Chem.-Ztg. 1897, S. 1028 u. 1898, S. 59. 4) ebenda, 1897, 669.
5) Apoth.-Ztg. 1898, S. 318. 6) Pharm. Ztg. 1898, S. 409.
7) Pharm. Ztg. 1898; Ztschr. für angew. Chemie 1898, 37.
8) Chem. Centralbl. 1898, I 10; Pharm. Ztg. 1898, No 28 (Abbldg.).
9) Pharm. Ztg. 1898, No. 28 (Abbldg.).

abzulesen. Diese Araeometer werden in dem glastechnischen Institute von Gustav Müller-Ilmenau gefertigt und sind durch alle Handlungen chemischer Apparate u. s. w. zu beziehen.

Ein Differentialaräometer als Aräopyknometer zur Bestimmung des specifischen Gewichtes von pulverförmigen Körpern nach P. Fuchs[1]).

Stereopyknometer. Dieser von M. Vogtherr[2]) angegebene Apparat, der von der Firma H. Fiebig u. Max Vogtherr in Berlin geliefert wird, dient zur Bestimmung des specifischen Gewichts dickflüssiger Körper (Stärkesirup, Melasse, pharmaceutische Extracte, Terpentin, Theer, salbenartige Fette). Das 50 cc fassende Stereopyknometer hat eine weite Oeffnung zum Einfüllen der dickflüssigen Massen; dann wird das graduirte Rohr aufgesetzt, mit einer „Auffüllflüssigkeit" von bekanntem specifischen Gewicht bis zur Marke aufgefüllt. Die Berechnung erfolgt in gleicher Weise wie bei Bestimmung des specifischen Gewichts fester Körper mit Hülfe des Pyknometers. Die „Auffüllflüssigkeit" muss den Körper benetzen ohne ihn zu lösen; man wählt für Zuckersaft Alkohol oder Aether, für Fette verdünnten Weingeist, für Extracte Aether oder Benzin.

Ein automatischer Perkolator, der ebenso für pharmaceutisch-practische Zwecke, wie für wissenschaftliche Arbeiten Anwendung finden könnte, wurde von Catford[3]) construirt.

Einen Perkolator und Filtrirapparat für den Grossbetrieb empfiehlt Hensel[4]) besonders zur Darstellung grösserer Mengen von Zuckersirup auf kaltem Wege. Er dürfte sich aber auch zum Auflösen bezw. Extrahiren der verschiedensten Chemikalien und Drogen eignen.

Apparat zur Darstellung der Infusa. Von der Thatsache ausgehend, dass bei der gewöhnlich gebräuchlichen Darstellung von Infusa die zu extrahirenden Pflanzentheile nicht vollständig und gleichmässig ausgezogen werden können, da die nächstliegende Wasserschicht sich bald an Extractivstoff beladen kann, während die obenstehende Wasserschicht noch nicht gewirkt hat, ein ständiges Rühren aber zeitraubend ist, schlägt Popowski[5]) folgenden kleinen Apparat vor. Es ist dies ein Sieb aus Silber, welches auf drei Füssen steht, einen halbkugeligen Boden und cylindrische Wände hat; ersterer und ein Theil der letzteren sind durchlocht, das Sieb kann durch einen Deckel lose verschlossen werden. In dieses Theesieb wird der zu extrahirende Stoff gethan und das Ganze in eine gewöhnliche Infundirbüchse gestellt.

Eine einfache Filtrirvorrichtung nach Eckart[6]). In einem verstellbaren Rahmen hängt ein Filzbeutel und in diesem ein ebenso geformter Beutel aus feinem Drahtnetz. Beide sind so befestigt und in ihrer Grösse so gewählt, dass zwischen ihnen ein geringer Zwischenraum bleibt. Der Drahteinsatz lässt sich herausnehmen und bequem reinigen, während der Filzbeutel lediglich durch heisses Wasser gereinigt wird.

Ueber Sterilisation pharmaceutischer Präparate und Nahrungsmittel; von H. Haefelin[7]).

Ueber Sterilisation und Sterilisations-Apparate in Apotheken; von M. Holz[8]).

Sterilisirapparat für den Grossbetrieb von Johnson u. Johnson in Neu-Braunschweig (Amerika)[9]).

Als *Lingners Desinfectionsapparat*[10]) kommt ein Apparat in den Handel, mittelst welchen die Desinfection der Wohnungen nach dem Walther-

---

1) Zeitschr. für angew. Chemie 1898, 27; Pharm. Ztg. 1898 (Abbldg.).
2) Pharm. Ztg. 1897, 768. 3) Pharm. Ztg. 1898 (Abbldg.); Chemist and Druggist 1898, 271. 4) Pharm. Ztg. 1898 (Abbldg.).
5) Chem.-Ztg. Rep. 6) Pharm. Centralh. 1898 (Abbldg.); Mercks Repert. 7) Pharm. Ztg. 1898, S. 776 (Abbldg.). 8) Apoth.-Ztg. 1898, S. 364 (Abbldg.). 9) Pharm. Ztg. 1898 (Abbldg.); Amer. Drugg. 1898, 2. 10) Apoth.-Ztg. 1898.

Schlossmann'schen Verfahren ausgeführt wird. Die zur Desinfection benutzte Flüssigkeit, das „Glykoformal", stellt eine mit Glycerin versetzte wässerige Formaldehydlösung dar. Die Flüssigkeit wird durch heisse Wasserdämpfe verstäubt. Durch die Gegenwart von reichlichen Mengen Wasserdampf und von Glycerin wird die Polymerisirung des Formaldehyds verhindert und eine sichere Desinfectionswirkung gewährleistet.

Eine automatische Trockenvorrichtung für grössere Mengen, die sich zum Eindampfen bezw. Austrocknen aller Lösungen eignen dürfte, welche sehr lang andauernde Erhitzung nicht gut vertragen, hat Eberle[1]) demonstrirt. Ein endloses bandförmiges Drahtnetz durchstreicht eine für die zu trocknende Substanz bestimmte Kufe, beladet sich mit der Flüssigkeit und passirt über aus einzelnen Stäben zusammengesetzte Trommeln zu wiederholten Malen in aufeinander folgender auf- und absteigender Richtung einen auf mittlere Temperatur erwärmten, stark ventilirten Raum. Die auf dem Drahtnetz in sehr fein vertheilter Form befindliche Substanz ist, bis sie am Ende des Raumes angelangt ist, völlig trocken und wird hierauf durch Bürsten, welche unter dem Trockenraum angebracht sind, aus den Maschen des Netzes entfernt. Das Netz nimmt alsdann wieder seinen Weg in den Substanzbottich.

Eine neue Eismaschine für den Kleinbetrieb bringt die Firma Paul Altmann[2]) in Berlin NW. in den Handel.

Eis- und Kühlmaschinen für kleineren Bedarf stellt C. Schniewindt[3]) in Neuenrade i. Westf. dar.

Ein *neuer Apparat zum Anfeuchten von Signaturen u. s. w.* wurde von Apotheker M. Haupt[4]) in Wyk auf Föhr in Verkehr gebracht.

Einen practischen Einsatz für Leimgefässe bringt Hostelley[5]) in Vorschlag.

. *Wasserdunstglocken* nach Joh. Walter[6]) in Basel (D. R. G. M. 50816) bestehen aus poröser Batteriezellenmasse, sind aber auf ihrer Aussenseite mit einer dichten Glasur überzogen, während sie inwendig noch vollkommen porös sind. Bezugsquelle: W. Haldenwanger, Sanitätsporzellanmanufactur, Charlottenburg.

Zur Aufbewahrung der Fässer im Keller[7]) wurde eine practische Einrichtung empfohlen.

Celluloid-Korkverschlüsse und -Flaschenverschlüsse in sehr sauberer und practischer Ausführung liefert die Bayerische Celluloidwaarenfabrik in Nürnberg[8]).

Ein Mischapparat mit Hebelantrieb wird in Mercks Report. empfohlen[9]).

Rühr- und Mischapparat. Unter der Bezeichnung „Blitz" (D. R. G. M. No. 103954) bringt die Firma Alfred Biehler[10]) in Karlsruhe i. B. einen neuen Misch- und Rührapparat in den Handel, der insbesondere zum Mischen pulvriger, körniger und teigiger Stoffe, bezw. der drei Stoffe miteinander bestimmt ist.

Einen Salbenrührapparat, der sich besonders gut zur Bereitung von Coldcream und ähnlichen Mischungen eignen soll, hat Parker[11]) konstruirt.

Universalfüllmaschine D. R. P. A. *zum massenweisen Füllen von Flaschen, Gläsern, Dosen, Büchsen, Töpfen etc. etc.*[12]).

Pulvertheiler mit verstellbarem Stempel bringt die Act.-Ges. f. pharm. Bedarfsartikel vorm. G. Wenderoth in Cassel in den Handel[13]).

---

1) Zeitschr. f angew. Chem. 1898, No. 37. 2) Pharm. Ztg. 1898, No. 82 (Abbldg.). 3) ebenda, No. 28 (Abbldg.). 4) Pharm. Ztg. 1898 (Abbldg.). 5) ebenda, No. 28 (Abbldg.). 6) ebenda, No. 38 (Abbldg.). 7) Pharm. Ztg. 1898 (Abbldg.). 8) Pharm. Centralh. 1898. 9) Pharm. Ztg. 1898 (Abbldg.). 10) ebenda. 11) ebenda. 12) Apoth.-Ztg. 1898, 375 (Abbldg.). 13) Pharm. Ztg. 1898 (Abbldg.).

Pulvermess-Apparat, von Herm. Steinbuch[1]) zu Wien V., Mittersteig 26, in den Handel gebracht.

Neue Tablettenpressen von Maw, Son & Thompson in London[2]), mit denen täglich etwa 25000 Tabletten darzustellen sind.

Eine Trichterkanne für Tinte, rohe Carbolsäure, Bohnermasse u. dergl., d. h. für alle solche Flüssigkeiten, die einen besonderen Trichter nothwendig machen, wurde in Merck's Report[3]) empfohlen und scheint in praktischer Weise die durch oben genannte Flüssigkeiten an flotten Geschäftstagen oft recht störenden Schmutzereien durch die Hand junger Anfänger vermeiden zu lassen.

Tarir-Vorrichtung. Ein Apparat zum Tariren, genannt „Tarion", wird von der Firma Herm. Steinbuch[4]) in Wien V., Mittersteig 26 in den Handel gebracht.

Schaufelwaagen für den Gebrauch beim Mischen und Dispensiren grosser Mengen von Salzen oder anderen Pulvern (Viehpulver, Desinfektionspulver u. dergl.) werden von J. M. Withrow und W. H. Theobald[5]) beschrieben.

B. Specieller Theil.

1. Metalloïde und deren anorganische Verbindungen.

Wasserstoff.

Für unsere Kenntniss der Zusammensetzung der atmosphärischen Luft ist beachtenswerth eine Untersuchung A. Gautier's[6]), welche zu dem Ergebniss führte, dass in reiner Luft stets Wasserstoff und zwar in ziemlich constantem Verhältniss, 11—18 cc in 100 Liter trockner Luft, vorhanden ist. *Freier Wasserstoff gehört somit zu den Elementen der Atmosphäre* und zwar ist sein Volumen nahezu gleich der Hälfte desjenigen der in der Luft enthaltenen Kohlensäure.

Apparat zur Entwicklung von Wasserstoff (D. R.-P. No. 98271) von C. Eidner in Rabenstein bei Chemnitz. Die in die Säure tauchenden Eisenspäne bieten deren Angriff eine stetig erneute, blanke Oberfläche dadurch dar, dass sie in einer rotirenden Siebtrommel untergebracht sind. Infolge dessen scheuern sie sich gegenseitig blank und die abgelösten Schmutztheilchen fallen durch das Sieb zu Boden.

Die elektrolytische Darstellung von Wasserstoff und Sauerstoff im Grossbetrieb, welche bisher z. Th. an den verschiedenartigsten technischen Schwierigkeiten, z. Th. an der Kostspieligkeit der betreffenden Apparate oder Verfahren gescheitert ist, lässt sich nach Hammerschmidt und Hess[7]) nunmehr mittelst eines von

---

1) Pharm. Centralh. 1898 (Abbldg.); Ztschr. d. Oesterr. Apoth.-Ver. 1898, 795. 2) Pharm. Journ. 1897, 1438 (Abbldg.). 3) Pharm. Ztg. 1898 (Abbldg.). 4) Pharm. Centralh. 1898 (Abbldg.); Ztschr. d. Oesterr. Apoth.-Ver. 1898, 794. 5) Pharm. Ztg. 1898 (Abbldg.); Mercks Repert. 6) Chem. Ztg. 1898, 996. 7) Chem. Ztg. 1898, 123.

Schuckert & Co. konstruirten Apparates billig und leicht ausführen. Das Verfahren beruht lediglich auf der elektrolytischen Zersetzung des Wassers, bei welcher als Elektrolyt eine verdünnte Alkalilauge dient. Zur Darstellung von 100 cbm Sauerstoff und 200 cbm Wasserstoff innerhalb 24 Stunden bedarf es nur einer Kraft von 60 Kilowatt (= 90 Pferdekräfte) und kosten die so gewonnenen 300 cbm Gas nur 130 M. Die elektrolytische Sauerstoff- und Wasserstoffgewinnung wird sich demnach, wie die Verfasser bemerken, ohne Weiteres da als rentabel erweisen, wo bis jetzt diese Gase im comprimirten Zustande verwendet bezw. gekauft wurden.

Sauerstoff.

Ein brauchbares Verfahren zur *Abscheidung von Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft* ist von G. Kassner[1]) beschrieben worden. Es beruht auf der Verwendung von Calciumplumbat (bleisaurem Kalk). — Dasselbe wird durch Kohlensäure leicht in Bleiperoxyd und Calciumcarbonat zerlegt; Bleiperoxyd giebt bekanntlich leicht bei höherer Temperatur Sauerstoff ab.

$$\text{I.}\quad Ca_2PbO_4 + 2CO_2 = 2CaCO_3 + PbO + O.$$

Das Gemenge von Calciumcarbonat bezw. Calciumoxyd und Sauerstoff nimmt beim Erhitzen an der Luft Sauerstoff aus derselben auf unter Rückbildung von Calciumplumbat.

$$\text{II.}\quad (2CaCO_3 + PbO) + \text{Luft}(\text{rund } O + 4N) = Ca_2PbO_4 + 4N + 2CO_2.$$

Ueber fakrikmässige Darstellung von Sauerstoff machten auch Dutremblay und Lugan[2]) Mittheilungen. Die Gewinnung eines für Laboratoriumszwecke brauchbaren, von Kohlensäure, Kohlenoxyd und anderen kohlenstoffhaltigen Gasen freien Sauerstoffs gelingt durch Anwendung folgender Reactionen:

$$Na_2MnO_4 + H_2O = MnO_2 + 2NaOH + O$$

$$MnO_2 + 2NaOH + O(\text{Luft}) = Na_2MnO_4 + H_2O.$$

Die Reactionen verlaufen kontinuirlich bei 500°, einmal durch die bei der Hydratisirung des Na_2O auftretende Temperaturerhöhung, dann umgekehrt mit Hülfe der Bildungswärme des Wassers. Bereits im Jahre 1867 von Tessié du Motay empfohlen, ist sie einige Zeit in Gebrauch gewesen, bald aber wieder völlig verlassen, weil sich einer gewinnbringenden Ausnutzung derselben bedeutende Uebelstände in den Weg stellten, die aber jetzt von Dutremblay und Lugan überwunden wurden.

Die Prüfung des fabrikmässig dargestellten Sauerstoffes auf Stickstoff, Kohlenoxyd, Kohlensäure, Chlor und Kohlenwasserstoffe ist nach Lugan[3]) in vielen Fällen sehr nothwendig. Er charakterisirt den zu Inhalationen zu verwendenden Sauerstoff als

1) Zeitschr. für comprim. u. flüss. Gase 1898, II. Jahrg., ~~S. 54~~.
2) Journal de Pharmacie et de Chimie 6. Série VI, 392—396.
3) Rép. de Pharm. 1898, 1.

geschmack- und geruchlos, frei von Chlor, Kohlenoxyd, Kohlensäure und Kohlenwasserstoffen.

Nach einem in Russland patentirten Verfahren erzeugt E. Langheld[1]) *concentrirte Ozonlösungen,* indem er einen auf bekannte Weise ozonisirten Luftstrom unter gewöhnlichem oder höherem Druck in Chininsalzlösung einleitet, oder indem er Chininsalzlösung in einer Ozonatmosphäre zerstäubt. Da die Chininsalzlösungen viel mehr Ozon absorbiren als Wasser, und diese Ozonlösungen überdies beständiger als die wässerigen sind, so hält Verf. die Verwendung derselben für technische Zwecke für aussichtsvoll an Orten, wo Ozon selbst nicht erzeugt werden kann.

Ueber Wasserstoffsuperoxyd von Wilh. Nagel[2]).

Die quantitative Bestimmung von Wasserstoffsuperoxyd auf titrimetrischem und gasvolumetrischem Wege wurde von Smith[3]) vergleichenden Untersuchungen unterworfen, welche ergaben, dass die titrimetrische Permanganatmethode in der Regel gut anwendbar ist, so lange organische Verbindungen nicht vorhanden sind, besonders also, wenn es sich um Lösungen handelt, die neben H_2O_2 nur Mineralsäuren und deren Alkalisalze enthalten. Aetherische Lösungen geben in der Regel zu hohe Resultate, Glycerin erhöht dieselben nur in geringem Maasse. Gasvolumetrisch lässt sich die Permanganatprobe nicht anwenden. Viel allgemeiner lässt sich dagegen die bekannte Methode der Bestimmung mittelst Jodkaliums und Thiosulfat anwenden, die nach Smith's neueren Versuchen einfach und schnell auszuführen ist und vollkommen unabhängig von irgend welchen anderen etwa vorhandenen Körpern stets zufriedenstellende Resultate erhalten lässt. Die gasvolumetrischen Bestimmungsmethoden kommen nach des Verfassers Ansicht dem titrimetrischen Verfahren in keiner Weise gleich.

Die physiologischen und physikalischen Eigenschaften absolut chemisch reinen Wassers, die sich einerseits in einer auf die Magenwandungen sehr schädlichen Wirkung, andererseits durch äusserst geringe Leitungsfähigkeit erkenntlich machen, hat Koeppe[4]) von Neuem studirt und die bisher bekannten Thatsachen hierüber zusammengestellt. Als chemisch reines Wasser bezeichnet man bekanntlich in der Regel destillirtes Wasser. Dieses ist nun viel mehr als gewöhnliches Wasser im Stande, Salze zu lösen, und hierauf beruhen auch die Gifterscheinungen, die nach Genuss von destillirtem Wasser beobachtet werden (Magenkatarrh u. dergl.), indem durch Aussalzung der Gewebe Aufquellung und Absterben der Zellen hervorgebracht wird. Aus diesem Grunde werden auch jetzt Magenausspülungen nicht mehr mit destillirtem, sondern unter Verwendung von Brunnenwasser oder schwachen Kochsalzlösungen ausgeführt. Ein völlig chemisch reines Wasser ist künstlich nicht herstellbar. Sehr rein, wenn auch nicht gänzlich von Salzen befreit, ist das durch allmähliches

---

1) Chem. Ztg. 1898, 212.
2) Pharm. Ztg. 1898, Seite 556.
3) Amer. Journ. Ph. 1898, 5.
4) D. Medic. Wochenschr. 1898, No. 39.

Ausfrieren und Auftbauen erhaltene Wasser. Kohlrausch und Heydweiler prüften die Reinheit des Wassers durch Bestimmung des elektrischen Leitungsvermögens. Für absolut reines Wasser berechneten sie eine Leitungsfähigkeit von 0,038. Ostwald gestattet für physikalisch-chemische Untersuchungen ein Wasser von 2,13 Leitungsfähigkeit. Das gewöhnlich in Laboratorien benutzte destillirte Wasser hat eine solche von etwa 49. Nach der Nernst'schen Vorschrift, die darin besteht, dass man das käufliche destillirte Wasser aufkocht, mehrmals gefrieren lässt und wieder aufthaut, kann man ein Wasser erhalten, dass die Leitfähigkeit 4,8 bis 5,8 besitzt. Das reinste in der Natur vorkommende Wasser dürfte das durch Schmelzen von Natureis erhaltene, mit der Leitfähigkeit 2,13 sein. Schmelzwasser von Natureis, wie es in der Haushaltung benutzt wird, zeigte die Leitfähigkeit 8,0, das Schmelzwasser von Kunsteis eine solche von 137. Verfasser führt diesen grossen Unterschied darauf zurück, dass Natureis nur allmählich gefriert, wodurch den gelösten Salzen und Gasen Zeit gelassen wird, sich auszuscheiden und zu Boden zu sinken, resp. in dem Wasser unter dem Eise gelöst zu bleiben. Die Herstellung des Kunsteises bedingt dagegen ein gleichzeitiges Gefrieren des ganzen Wasserquantums, wodurch Luft und Salze mit in das Eis eingeschlossen werden. Daher ist auch das Aussehen des Kunsteises trüber und schneeiger als das des klaren Natureises. Ebenso rein wie das Schmelzwasser des Natureises ist das Quellwasser in Hochgebirgen und das Gletscherwasser.

Die Darstellung von reinem künstlichem Eise war der Gegenstand eines Vortrages von Christomanos[1]) auf dem internationalen Chemikercongress in Wien. Vortragender hat die werthvolle Beobachtung gemacht, dass durch spontane Abkühlung auf —15° alle Verunreinigungen abgeschieden werden und sich im Grundeis ansammeln. Trennt man letzteres von dem klaren Eisblock, so hat man in diesem ein chemisch und bakteriologisch allen Anforderungen entsprechendes Eis.

Zum Nachweis von Wasser eignet sich nach Brooks[2]) Kaliumbleijodid, eine Verbindung $PbJ_2 . 2KJ$, welche die Eigenschaft besitzt, durch die geringste Menge Wasser in seine Komponenten zersetzt zu werden. Zur Darstellung des Salzes löst man 1 g Bleinitrat in 10 cc Wasser und fügt so lange eine gesättigte Jodkaliumlösung zu, als der anfänglich entstehende Niederschlag sich wieder auflöst. Nach kurzer Zeit scheidet sich dann eine reichliche Menge weisser Krystalle aus, welche man mit absolutem Alkohol auswäscht und vorsichtig über Aetzkalk aufbewahrt. Schon durch die Feuchtigkeit der Luft wird aus dem Salze gelbes Jodblei ausgeschieden.

Eine interessante Studie über die *Farbe natürlicher Gewässer* liegt von W. Spring[3]) vor. Während die irdischen klaren Quell-

1) Chem. Ztg. 1898, S. 644. 2) Pharm. Weekbl. 35, No. 20.
3) Chem. Ztg. 1898, 928.

wässer meist farblos sind, zeigen bekanntlich Schneewässer bezw. geklärte Gletscherwässer eine schöne blaue Farbe. Die Ursache dieser Erscheinung, welche bereits 1828 Berzelius lebhaft beschäftigt hat, ist nach Spring's Versuchen darin zu erblicken, dass die terrestrischen Wasser minimale Spuren Eisenglanz enthalten, dessen Orangefarbe mit der dem Wasser eigenen blauen Farbe komplementär ist, letztere also aufhebt. Die Schneewässer sind dagegen zumeist frei von der äusserst feinen Eisenglanzfärbung und behalten daher ihre blaue Farbe. Sind die im Wasser enthaltenen Spuren Eisenverbindungen nicht als orangegefärbtes Anhydrid, sondern als Hydrat vorhanden, dann addirt sich ihre gelbliche Farbe zur blauen Farbe des Wassers und es tritt die mitunter beobachtete grüne Farbe des letzteren auf.

Chlor. Brom. Jod. Fluor.

Die Darstellung von Normalsalzsäure durch Absorption von Chlorwasserstoffgas ist von Moody[1]) in der Chem. Society London beschrieben worden. Die vom Verfasser als sehr schnell und genau bezeichnete Methode setzt natürlich das Vorhandensein eines guten Gasentwicklungsapparates voraus und besteht darin, dass man Chlorwasserstoff in Wasser absorbirt, die resultirende Gewichtszunahme bestimmt und dann auf ein passendes Volumen verdünnt. Die Absorption wird am bequemsten ausgeführt in einer konischen Glasflasche von ca. 80 cc Inhalt, die durch einen Glasstopfen verschlossen ist. Durch den Stopfen gehen zwei Röhren, von denen die eine fast bis auf den Boden des Gefässes reicht und zum Einleiten des Gases dient. In 40 cc Wasser können 2—4 g des Gases in 3 Minuten absorbirt werden, und wenn der zum Erzeugen von Chlorwasserstoff erforderliche Apparat fertig gehalten wird, so kann eine Normalsäure in weniger als 15 Minuten dargestellt werden.

Ad. Carnot[2]) beschrieb ein neues und genaues Verfahren zur *Trennung und Bestimmung von Chlor, Brom und Jod.* Durch Einwirkung von mit nitrosen Dämpfen gesättigter Schwefelsäure auf das Haloïdgemisch in der Kälte wird das Jod, aber auch nur dieses, gänzlich frei gemacht, so dass es durch Schwefelkohlenstoff gelöst werden kann, worauf man es mit eingestellter Natriumhyposulfitlösung bestimmt, von der man genau bis zur Entfärbung der Schwefelkohlenstofflösung zusetzt. Durch $^1/_2$—1-stündiges Erhitzen des Bromid- und Chloridgemisches mit Schwefelsäure und Chromsäure auf 100° wird alles Brom frei gemacht, das man nach dem Erkalten gleichfalls durch Schwefelkohlenstoff aufnimmt und in dieser Lösung bestimmt, indem man Jodkalium hinzugiebt und nun das frei gemachte Jod mittelst Hyposulfit misst. Die Bestimmung des Chlors endlich erfolgt in der von Brom und Jod befreiten Flüssigkeit mittelst Silbernitrat. Dieses

1) Chem. Zeitung 1898. 2) Compt. rendus 126. 187.

Verfahren eignet sich auch zum schnellen Nachweis von wenig Brom und Jod in Gegenwart von viel Alkalichlorid.

Eine Methode zur quantitativen Trennung der Halogene gab auch Ralph S. Swinton [1]) an.

Die Methode von Fresenius zur *Bestimmung von Chlor, Brom und Jod nebeneinander* hat T. Gigli [2]) vereinfacht.

Zur Trennung der Halogene theilte K. Dieterich [3]) ein Verfahren mit, welches G. Kirst in dem Helfenberger Laboratorium bei der Untersuchung der Jodeiweisspräparate anwandte.

Die Löslichkeit von Jod und Brom in Wasser wurde von F. Dietze [4]) kontrolirt. Das Ergebniss seiner Beobachtungen war die Erkenntniss, dass die Löslichkeit des Broms in den Lehrbüchern und dem D. A.-B. richtig angegeben wird, etwa 1 : 30. Dagegen bedürfen die meisten Angaben über den Löslichkeitscoëfficienten des Jods einer Correktur. Jod löst sich in Wasser nicht im Verhältniss 1 : 5000, wie im D. A.-B. angegeben wird, sondern 1 : 3500—1 : 3750 bei gewöhnlicher Temperatur und 1 : 2200 bei 30°.

Darstellung von reinem Jod. Die Beobachtung, dass beim Erhitzen von Cuprojodid in Luft, Sauerstoff, Stickstoffoxyd oder Stickstoffperoxyd Jod entwickelt wird, nach der Gleichung:

$$Cu_2J_2 + O_2 = 2CuO + J_2$$

haben Bevan Lean und W. H. Whatmough [5]) zu einer Darstellungsmethode für absolut reines Jod verwerthet. Sie erhitzen Cuprojodid, welches unter Anderem auch durch Aufsprengen kleiner Mengen Jodoform auf eine heisse Kupferplatte erhalten werden kann, auf 220 bis 240° C. in einem Strom trockener Luft und condensiren die Dämpfe auf einer kalten Oberfläche. Das erhaltene Jod, dessen Schmelzpunkt bei 112,5 bis 114° liegt, ist bei 75° ohne Rückstand flüchtig und enthält der spectroskopischen Prüfung zufolge keine Spur Kupfer.

Jodgewinnung aus Seegras. Nach einem A. James ertheilten englischen Patente (1897, No. 422) wird frischen oder trockenen Meerespflanzen (Seegras etc.) das Jod derart entzogen, dass sie ihre natürliche Beschaffenheit behalten und noch als Dünger verwendet werden können. Die Pflanzen werden dreimal mit Seewasser, welches zuvor von der Magnesia befreit und mit Aetzkalk alkalisch gemacht ist, macerirt. Aus dem Presswasser der ersten Maceration entfernt man die organischen Stoffe durch Fällen mittelst Ferrosulfates oder Aetzkalkes, versetzt die klare Lösung mit Salz- oder Schwefelsäure, entbindet das Jod durch Salpetersäure, Ammoniumpersulfat oder Ferrisalze und nimmt es in Petroleum auf. Diese Lösung behandelt man mit reiner Kali- oder Natronlauge und aus den gebildeten Jodsalzen setzt man dann

1) Pharm. Journal 1897, No. 1435, 562. 2) Chem. Ztg. 1897, 719. 3) Pharm. Ztg. 1898, 451. 4) ebenda No. 38. 5) Chem. Ztg. 1898, 81.

das Jod (nach Entfernen des Petroleums) mit Salzsäure + Kaliumchlorat in Freiheit. Die Presswässer der zweiten und dritten Maceration werden für spätere Extractionen aufgehoben.

Die gebräuchlichen neueren Jod-Verbindungen von A. Roderfeld[1]).

Die Entstehung von Jodsäure und Jodaten ist von G. Kassner[2]) studirt worden. Er bespricht zunächst die aus der Litteratur bekannten Schwierigkeiten bei der Darstellung der Jodsäure und geht dann zu seinen eigenen Versuchen über, auf Grund deren sich als eine neue, wenn auch nicht bessere Methode die Bildung von Jodat durch rothes Blutlaugensalz in alkalischer Lösung erwies. Zur Ausführung wurden die Komponenten auf Grund der Gleichung $2J + 10Fe(CN)_6K_3 + 10KOH + Ba(OH)_2 8aq. = Ba(JO_3)_2 + 10Fe(CN)_6K_4 + 14aq.$ auf einander einwirken lassen, wobei 1,27 g Jod zur Verarbeitung kamen. Das Jod wurde zunächst in der Kalilauge gelöst, worauf das fein zerriebene kohlensäurefreie $Ba(OH)_2$ und dann die übrigen Bestandtheile hinzugegeben wurden. Nach 24 Stunden zeigten sich nur Ferrocyankaliumkrystalle neben dem weissen $Ba(JO_3)_2$. Nach dem Auswaschen und Trocknen gewann Verf. 2,286 g durch $BaCO_3$ verunreinigtes Jodat. Der Verf. schliesst, dass das infolge hydrolytischer Dissociation in obigen Kombinationen abgespaltene und temporär vorhandene Eisenhydroxyd ein so kräftiges Oxydationsmittel ist, dass es unter den erwähnten Verhältnissen selbst Jod in Jodsäure zu verwandeln vermag, was sonst nur durch relativ starke Agentien wie $KMnO_4$, $KClO_3$, HNO_3 möglich ist.

Ueber die Gehaltsbestimmung der Fluorwasserstoffsäure berichtete J. Zellner[3]). Man kann die Säure mit eingestellter Kalilösung und Phenolphtaleïn titriren, wenn man sie mit einem Ueberschuss von Alkali kurze Zeit kocht und dann heiss zurücktitrirt. Es werden dann richtige Resultate erhalten, während eine Titration ohne Aufkochen stets zu niedrige Werthe liefert.

Es war bisher ein empfindlicher Mangel, dass es keine Tabelle gab, aus welcher der *Procentgehalt einer wässrigen Flusssäurelösung* an HF, bezogen auf das specifische Gewicht, zu entnehmen war. Diesem Uebelstande hilft die nebenstehende Tabelle ab, welche von J. L. C. Eckelt[4]) ausgearbeitet wurde (siehe folgende Seite).

Schwefel.

Für die Darstellung von Sulfur. praecipitatum hat Moberger[5]) einen besonderen Apparat in Vorschlag gebracht. Die Einrichtung gestattet die gleichzeitige Gewinnung von Schwefelammonium und eine bequeme Controle der Operation durch Entnahme von Proben.

---

1) Apoth.-Ztg. 1898, S. 838. 2) Arch. d. Pharm. Bd. 236. 1898, 165. 3) Monatshefte für Chemie; Chem. Centralbl. 1898, 632. 4) Ztschr. für angew. Chemie 1898, 13. 5) Svensk Farm. T. 1898, 6; Pharm. Ztg. 1898 (Abbldg.).

° Bé.	Spec. Gew.	% HF	° Bé.	Spec. Gew.	% HF	° Bé.	Spec. Gew.	% HF
1	1,0069	2,32	16	1,1239	32,78	31	1,2716	66,61
2	1,0139	4,04	17	1,1326	35,15	32	1,2828	68,76
3	1,0211	5,76	18	1,1415	37,53	33	1,2943	70,91
4	1,0283	7,48	19	1,1506	39,91	34	1,3059	37,06
5	1,0356	9,20	20	1,1598	42,29	35	1,3177	75,21
6	1,0431	10,92	21	1,1691	44,67	36	1,3298	77,36
7	1,0506	12,48	22	1,1786	47,04	37	1,3421	79,51
8	1,0583	14,04	23	1,1883	49,42	38	1,3546	81,66
9	1,0661	15,59	24	1,1981	51,57	39	1,3674	83,81
10	1,0740	17,15	25	1,2080	53,72	40	1,3804	85,96
11	1,0820	18,86	26	1,2182	55,87	41	1,3937	88,10
12	1,0901	21,64	27	1,2285	58,02	42	1,4072	90,24
13	1,0983	24,42	28	1,2390	60,17	43	1,4211	92,39
14	1,1067	27,20	29	1,2497	62,32	44	1,4350	94,54
15	1,1152	29,98	30	1,2605	64,47	45	1,4493	96,69

Selen in käuflichem Schwefel. Die Pharmacopöe der Verein. Staaten von Nordamerika lässt Schwefel auch auf einen Selengehalt prüfen. 0,5 g sollen mit einer Lösung von 0,5 g Kaliumcyanid in 5 cc Wasser erhitzt und nach dem Erkalten filtrirt werden. Die klare Flüssigkeit soll nach dem Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure auch nach einer Stunde nicht roth gefärbt werden. Auf Grund einer bez. Anfrage konnte Reed [1]) constatiren, dass selenfreier Schwefel im Handel leicht zu erlangen ist, dass europäischer Schwefel kein Selen enthielt, und dass im Uebrigen die Probe äusserst empfindlich ist. Die besprochene Probe beruht auf der Bildung von Kaliumselencyanid, aus welcher Verbindung Chlorwasserstoffsäure Selen mit rother Färbung ausscheidet.

Eine Verunreinigung des Schwefelwasserstoffes mit flüchtigen Eisen- und Manganverbindungen hat Kunz-Krause [2]) festgestellt. Ueberlässt man eine wässrige Lösung von Natriummonosulfid, welche durch Einleiten von aus Schwefeleisen entwickeltem H_2S in 16 %ige Natronlauge und Vermischen der gesättigten Sulfhydratlösung mit demselben Volumen gleichprocentiger Natronlauge dargestellt ist, längerer Ruhezeit, so beobachtet man die Ausscheidung eines schwarzgrünen bis schwarzen Niederschlages, welcher sich auch später noch einige Male wiederholt. Dieser Niederschlag enthält neben Eisensulfid eine aus Eisen, bezw. Mangan, Schwefel und Kohlenstoff bestehende Verbindung, die sich wahrscheinlich im gasförmigen H_2S erst bildet. Kunz-Krause glaubt, dass es sich hierbei um die Bildung flüchtiger Metallcarbonyl- bezw. Sulfocarbonylverbindungen aus kohlenstoffhaltigem Eisen oder Schwefeleisen beim Lösen desselben in Säuren handelt.

Ablaugen der Schwefelwasserstoff-Apparate geruchlos zu machen, gelingt nach Hefelmann [3]) am besten mit Chlorkalklösung.

---

1) Pharm. Journ. 1897, S. 264. 2) Pharm. Post 1898, 13.
3) Zeitschr. für öffentl. Chem. 1898.

Ebenso empfehlenswerth ist das Aufstellen von Chlorkalk in Räumen, in welchen Schwefelwasserstoff entwickelt wird.

J. Hanus[1]) berichtete über die *titrimetrische Bestimmung einiger Metallsulfide.* Zur Ermittelung des Schwefelwasserstoffes dient neben der Oxydationsmethode mittelst Jod auch das titrimetrische Verfahren mit Chamäleon, indem der Schwefelwasserstoff mit Ferrichlorid unter Schwefelabscheidung sich oxydirt und das zugleich entstandene Ferrochlorid mit Chamäleon gemessen wird. Diese Methode kann auch zur quantitativen Bestimmung des Antimons durch Oxydation des Trisulfids angewendet werden. Verf. hat nun durch Controllversuche festgestellt, dass die Reaction wirklich genau verläuft entsprechend der Gleichung:

$$Sb_2S_3 + 5Fe_2O_3 = Sb_2O_5 + S_2 + 10FeO$$

bezw. bei Anwendung von Ferrisulfat:

$$Sb_2S_3 + 5Fe_2(SO_4)_3 + 8H_2O = 2H_3SbO_4 + 10FeSO_4 + 5H_2SO_4 + S_3.$$

Das Sulfid wird im Becherglase mit überschüssigem Ferrisulfat 15 Minuten gekocht, nach der Abkühlung mit concentrirter Schwefelsäure versetzt und mit Chamäleon titrirt. 1 Mol. Sb_2S_3 entspricht 10 At. Fe. Das Antimon lässt sich nach dieser Methode auch in einem Gemenge von $Sb_2S_3 + S_2$ bestimmen, da der abgeschiedene Schwefel ohne Einfluss ist. Dagegen muss eine zur Auflösung des entstehenden Niederschlages genügende Menge concentrirter Schwefelsäure hinzugesetzt werden. — Das Ferrisulfat reagirt auch mit Sulfiden anderer Metalle, so mit Pb, Hg Cu und Sn nach der Gleichung:

$$M^{II}S + Fe_2(SO_4)_3 = M^{II}SO_4 + 2FeSO_4 + S,$$

wonach 1 cc Chamäleonlösung $\frac{A.M^{II}O}{2Fe} = gM^{II}O$ entspricht, wenn 1 cc Chamäleonlösung A Gramm Fe entspricht.

Die quantitative Bestimmung von Schwefelwasserstoff, schwefliger und unterschwefliger Säure hat Walther Feld[2]) zum Gegenstand umfangreicher Untersuchungen gemacht.

Nachweis von schwefliger Säure neben unterschwefliger Säure. Die Versuche von W. Autenrieth und A. Windhaus[3]) haben ergeben, dass insbesondere die Strontiumsalze der schwefligen und unterschwefligen Säure in Folge ihrer verschiedenen Löslichkeit gut zum Nachweise von Sulfit neben Thiosulfit sich eignen; das Strontiumsulfit ist im Verhältnisse 1 : 30000, das Thiosulfat 1:3,7 löslich. Kommen nur die Alkalisalze dieser Säuren in Frage, so werden deren Lösungen mit Strontiumnitrat oder -chlorid im Ueberschusse versetzt, die Mischung tüchtig durchgeschüttelt und nach einigen Minuten durch ein Doppelfilter gegossen. Strontiumsulfit befindet sich auf dem Filter, Thiosulfat im Filtrate, welches nach Salzsäurezusatz Schwefel abscheidet.

---

1) Zeitschr. anorg. Chemie 1898, 17. 111. 2) Chem. Industr. 1898, S. 372—380. 3) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1898, 290.

Der gut ausgewaschene Filterrückstand wird mit verd. Salzsäure oder Weinsäurelösung digerirt (Schwefligsäuregeruch), das klare Filtrat mit Kaliumjodid-Jodlösung versetzt, bis zur ausbleibenden Entfärbung, und der Niederschlag auf Schwefelsäure geprüft. Sind nur Spuren von Sulfit neben viel Thiosulfat vorhanden, so fügt man der salz- oder weinsauren Lösung des mit Strontiumnitrat erhaltenen Niederschlages Baryumchloridlösung hinzu, filtrirt und versetzt dann erst mit Kaliumjodid-Jod. Bei gemeinsamer Gegenwart von Schwefelalkali, Sulfit, Sulfat und Thiosulfat fällt man erst mit Zinksulfat und verfährt nach dem Abfiltriren des ausgefällten Zinksulfid schliesslich wie oben.

Weinland und Gutmann [1]) berichten über die *Reduction der Thiosulfate zu Sulfiten* durch einige Salze in alkalischer Lösung. Arsenite, Antimonite und Stannite reduciren das Thiosulfat zu Sulfit, dagegen sind die Phosphite, Hypophosphite und Nitrite hierzu nicht befähigt. Bei der Einwirkung auf Natriumthiosulfat werden tertiäres und secundäres Natriumarsenit rasch und vollständig in tertiäres Monosulfoxyarsenat übergeführt, während neutrales bezw. saures Sulfit entsteht: $AsO_3Na_3 + S_2O_3Na_2 = AsSO_3Na_3 + SO_3Na_2$; $AsO_3Na_2H + SO_3Na_2 = AsSO_3Na_3 + SO_3Na_2H$. Primäres Natriumarsenat reducirt zwar auch Natriumthiosulfat, aber die Reaction ist verwickelter: es konnte neben der Bildung von Sulfit diejenige von Arsenbisulfid und von einem Sulfoxyarsenit nachgewiesen werden. Tertiäres Kalium- und Natriumantimonit reduciren Thiosulfit ebenfalls vollständig zu Sulfit. An Stelle des hierbei zunächst entstehenden Monosulfoxyantimoniates wurden stets nur die Endglieder Antimoniat und Sulfantimoniat erhalten. Bei der Einwirkung von Natrium- und Kaliumstannit auf die Thiosulfate erhält man unter Abscheidung von Stannosulfid Stannat, Sulfostannat und Sulfit. Phosphite, Hypophosphite und Nitrite wirkten dagegen bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Kochen auf die Thiosulfate ein.

Volumetrische Bestimmung von gebundener Schwefelsäure. Ferdinand Telle [2]) empfiehlt folgendes Verfahren. Die Schwefelsäure wird durch einen Ueberschuss von Chlorbaryum in mit Salzsäure angesäuerter Lösung gefällt, der Ueberschuss an Baryum wird in schwach alkalischer Lösung mit Kaliumdichromat gefällt, und der Ueberschuss an Chromat schliesslich durch die Menge des Jods ermittelt, die aus Jodsalz frei gemacht wird. Zum Titriren des Jods dient Natriumthiosulfat. Der Baryumüberschuss wird durch Chromat gemäss der Gleichung gefällt:

$$\underset{2 \times 244}{2 . BaCl . 2H_2O} + \underset{294,34}{K_2Cr_2O_7} + 2NH_4OH = 2CrO_4Ba + 2KCl + 2NH_4Cl + 3H_2O.$$

Das überschüssige Chromat setzt Jod in Freiheit gemäss der nachstehenden Gleichung:

1) Ztschr. anorg. Chemie 1898, 17. 409.
2) Journ. de Pharmac. et de Chim. (7) 6. 165.

$$K_2Cr_2O_7 + 6KJ + 14HCl = 6J + Cr_2Cl_6 + 6KCl + 7H_2O.$$
$$294{,}34 \qquad\qquad 6 \times 127$$

und schliesslich Natriumthiosulfat und Jod setzen sich um

$$6Na_2S_2O_3 \,.\, 5H_2O + 6J = 6NaJ + 3S_4O_6Na_2.$$
$$6 \times 248 \qquad 6 \times 127$$

Aus den Gleichungen ergiebt sich, dass 294,34 $K_2Cr_2O_7$ in Freiheit setzen 6 × 127 Jod und dieses Jod von 6 × 248 Thiosulfat verbrauchen wird. Es entspricht 6 × 248 Thiosulfat, also 294,34 Bichromat und mithin 2 × 244 Chlorbaryum. Verwendet werden nachfolgende Lösungen: 1. Chlorbaryumlösung enthält 12,20 g reines krystallisirtes Salz im Liter. Die Lösung ist zehntelnormal und entspricht 4 g SO_3 pro Liter. 2. Kaliumdichromatlösung 7,358 g krystallisirtes Salz im Liter enthaltend. Diese Lösung ist äquivalent der Chlorbaryumlösung. 3. Natriumthiosulfatlösung, 38 g im Liter enthaltend. Man titrirt diese Lösung mit Hülfe der Kaliumdichromatlösung. 4. Eine 10 %ige Jodkaliumlösung. Um die Natriumthiosulfatlösung zu titriren, bringt man zu 10 cc der Kaliumdichromatlösung 5 cc Jodkaliumlösung, verdünnt mit destillirtem Wasser und fügt überschüssige Salzsäure hinzu. Man lässt nun aus der Bürette die Natriumthiosulfatlösung hinzufliessen, bis die Hauptmenge des in der Lösung enthaltenen Jods gebunden ist, und titrirt dann nach Zusatz von etwas Stärkekleister, bis die reine blaue Färbung verschwunden ist. Man ermittelt so, wieviel 1 cc Natriumthiosulfat Kaliumdichromat entspricht. Um sich von der Gleichwerthigkeit der Chlorbaryum- und der Dichromatlösung zu überzeugen, giebt man 5 cc der ersteren in einen Messkolben von 110 cc, fügt etwas Ammoniak, der frei von Carbonat ist, hinzu, alsdann 10 cc Dichromatlösung und füllt mit Wasser bis zur Hälfte an. Man erhitzt dann, füllt nach dem Erkalten mit Wasser bis zur Marke auf, filtrirt und fügt zu 100 cc des klaren Filtrates 5 cc Jodkaliumlösung sowie Salzsäure im Ueberschuss und titrirt mit Thiosulfatlösung in der üblichen Weise. Man addirt zu dem gefundenen Resultat noch $^1/_{10}$ dazu, da statt 110 cc nur 100 cc Flüssigkeit Verwendung fanden und wird dann eine den 5 cc Dichromatlösung entsprechende Anzahl Cubikcentimeter Thiosulfat verbraucht haben. Um in Wasser die Schwefelsäure zu bestimmen, verdampft man vorsichtig 500 cc, die mit 4—5 cc Salzsäure angesäuert sind, bis auf ca. 10 cc Flüssigkeitsrückstand, bringt diesen in einen Messkolben von 110 cc, spült mit möglichst wenig Wasser wiederholt nach, giebt 10 cc Chlorbaryumlösung hinzu und kocht. Man alkalisirt dann schwach mit Ammoniak, fügt 100 cc Dichromatlösung hinzu, kocht von neuem und füllt auf 110° nach dem Erkalten auf. Vom Filtrat werden 100 cc nach Zusatz von 5 cc Jodkaliumlösung und Ansäuern mit Salzsäure mit Natriumthiosulfat titrirt. Man rechnet noch auf 110 cc Flüssigkeit um und berechnet dann den Gehalt an SO_3 im Liter Wasser. Enthält ein Wasser viel organische Substanz, so fügt man nach dem Einengen desselben

bis auf 50 oder 60 cc etwas chlorsaures Kalium hinzu. Die dem Wasser anfangs zugesetzte Salzsäure bewirkt dann die Bildung von Chlor, welches auf die organischen Substanzen zerstörend einwirkt. Durch Kochen wird dann das Chlor vollständig vertrieben und sonst im übrigen wie oben verfahren. Zur Berechnung des Gipsgehaltes im Wein äschert man den Extract ein, nimmt den Rückstand mit wenig reiner Salzsäure auf, verjagt die überschüssige Salzsäure auf dem Wasserbade, bringt Lösung und Waschwasser aus der Platinschale in einen 110 cc-Kolben, fügt 10 cc Chlorbaryumlösung hinzu und verfährt wie oben. Nehmen wir 25 cc Weinextract an, so erhält man, da die Chlorbaryumlösung pro Liter 8,71 g Kaliumsulfat entspricht, die Anzahl Gramm Kaliumsulfat, die im Liter Wein enthalten sind, nach der Formel:

$$\frac{8{,}71 \times X \times 40}{1000} = X\ 0{,}3484,$$

wobei X die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Chlorbaryumlösung bedeutet. Die Resultate, die man bei der Bestimmung von Kaliumsulfat im Wein erhält, sind ein wenig zu hoch, da leicht durch das Baryum Spuren von Phosphorsäure gefällt werden. Will man dies vermeiden, so muss man die Phosphate mittelst ammoniakalischen Chlorcalciums entfernen.

Zur Titration der gebundenen Schwefelsäure wendet M. Reuter[1]) das Verfahren von Andrews in folgender Modifikation an. In der kochenden Lösung der (Alkali-)Sulfate wird die gebundene Schwefelsäure durch einen Ueberschuss einer salzsauren Lösung von Baryumchromat gefällt. Man neutralisirt durch gepulvertes reines Calciumcarbonat, filtrirt heiss, wäscht mit heissem Wasser aus und kühlt das Filtrat vollständig ab. Nun säuert man mit 5 cc conc. Salzsäure an, setzt 10 cc einer 10 %igen Jodkaliumlösung hinzu, wartet 5 Minuten, damit die Reduction der Chromsäure eine vollständige ist, verdünnt auf 1—1,5 Liter und titrirt rasch mit n/10 Natriumthiosulfat. — Die Herstellung der Baryumchromatlösung geschieht in der Weise, dass 3—4 g reines, aus reinem Baryumchlorid und Kaliumchromat gefälltes Baryumchromat unter Zusatz von 30 cc conc. Salzsäure zu 1 Liter gelöst werden. Jede Concentrationsänderung ist zu vermeiden.

Stickstoff.

Neues Herstellungsverfahren der Salpetersäure. Nach der bisher üblichen Methode der Zersetzung des Natronsalpeters durch Schwefelsäure zur Gewinnung von Salpetersäure muss die Temperatur über 220° C. gesteigert werden. Hierbei findet aber eine reichliche Zersetzung von Salpetersäure und Bildung niederer Stickstoffoxyde statt. Valentin[2]) nimmt zur Vermeidung dieses Verlustes die Destillation im Vacuum vor, wodurch die hohe Tem-

1) Chem-Ztg. 1898, S. 357. 2) Elektrotechn. Rundschau 1897/98, No 15.

peratur vermieden, die Zersetzung aufs äusserste beschränkt und an Brennmaterial gespart wird. Man erhält so 98 % der theoretischen Ausbeute an reiner Säure von 48° Bé. Mittelst eines Dreiwegehahns und zweier Absperrhähne ist man im Stande unter Vacuum fractionirt zu destilliren. Werden Vor- und Nachlauf besonders aufgefangen, so kann man Schwefelsäure von beliebiger Concentration verwenden. Gewöhnlich wird Schwefelsäure von 60° Bé verwendet. Auch zur Denitration von Mischsäure, die keine Nitrokörper mehr enthält, ist das Verfahren geeignet. Der Apparat besteht im wesentlichen aus einer Destillirblase und zwei Condensationsschlangen. Das Vacuum wird durch eine Nassluftpumpe erzeugt, der mit alkalischen Lösungen gefüllte Waschgefässe vorgelegt sind. Ist das Vacuum hergestellt, so wird mit dem Erhitzen begonnen und dann der Dreiwegehahn umgestellt.

Ueber das Verhalten des Wasserstoffs zur Salpetersäure sowie *über die Zersetzung der Salpetersäure durch die Hitze bei minder hohen Temperaturen* berichtete Berthelot[1]).

Zur Bestimmung von Salpetersäure, besonders im Wasser, hat E. Bohlig[2]) die bekannte Reaction herangezogen, nach welcher sich Salzsäure und Salpetersäure unter Entwicklung von Chlor umsetzen: $6HCl + 2HNO_3 = 4H_2O + 2NO + 2Cl_2$. Das freie Chlor wird durch Ferrocyankalium gebunden und der Ueberschuss des letzteren mit Kaliumpermanganat zurücktitrirt. Bei der Prüfung von Wasser dampft man in einem Erlenmeyer-Kölbchen 100 cc oder mehr auf einer erhitzten Eisenplatte zur Trockne ein und lässt hierauf in das Kölbchen längs der Wandung langsam einige Cubikcentimeter concentrirter Schwefelsäure fliessen. Das Kölbchen wird mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen, in dessen Bohrungen zwei kurze Glasröhrchen sitzen, welche einen zweiten Gummistopfen tragen. Ist die Gasentwicklung beendet, so bringt man mit dem freien Gummistopfen ein zweites mit destillirtem Wasser und einer gemessenen Menge Ferrocyankaliumlösung von bekanntem Titer beschicktes Kölbchen unter Schräghalten des anderen Kölbchens in Verbindung, so dass die verdünnte Ferrocyankaliumlösung in das untere Gefäss fliesst. Nachdem durch wiederholtes Hin- und Hergiessen der Flüssigkeit vollständige Absorption des Chlors bezw. Oxydation des Ferrocyankaliums eingetreten ist, wird die Lösung mit Kaliumpermanganat titrirt. Gut ist es, die nach obiger Weise auf Salpetersäure zu prüfenden Flüssigkeiten durch Zusatz von reinem Kaliumcarbonat von Schwermetallen und Erden zu befreien, um alle anderen Reactionen, nach denen allenfalls Chlorentwicklung eintreten könnte auszuschliessen.

Phosphor.

J. B. C. Kershaw[3]) machte nähere Angaben über das tech-

1) Compt. rend 1898, 27, 83—88. 2) Chem.-Ztg. 1898, Rep. 33.
3) London. Elektr. Rev. 542; Chem.-Ztg. Rep. 276.

nisch ausgeübte Readman-Parker'sche *elektrothermische Verfahren der Phosphorfabrikation.*

Untersuchungen über organischen Phosphor; von L. Jolly [1]).

Ueber die Eigenschaften und Methoden zur Prüfung der officinellen Hypophosphite sprach H. A. D. Jowett [2]) vor der „British Pharmaceutical Conference". Er schlägt vor, für die verschiedenen Hypophosphite einen bestimmten Gehalt an reinem Salz vorzuschreiben, und zwar sollen das Calcium- und Baryumsalz 98 %, das Kalium- und Natriumsalz 96 %, das Eisensalz 95 % Hypophosphit enthalten. Die Gehaltsbestimmung soll in folgender Weise ausgeführt werden: Zunächst werden die Verunreinigungen durch Bleiacetat ausgefällt: Bleiphosphit und andere Verunreinigungen scheiden sich aus. Im Filtrat wird durch Schwefelwasserstoff der Ueberschuss an Blei entfernt, die abfiltrirte Flüssigkeit enthält das Hypophosphit, welches man durch Oxydation mit Brom oder Kaliumchlorat und Salzsäure vollständig in Phosphat überführt. Die Phosphorsäure wird dann in üblicher Weise gewichts- oder maassanalytisch bestimmt und die gefundene Menge auf Hypophosphit umgerechnet. Die Prüfung auf sonstige Verunreinigungen (Sulfate, Chloride, Carbonate, Phosphate etc.) wird nach dem Gange der qualitativen Analyse ausgeführt.

Salze der phosphorigen Säure wurden von B. Grützner [3]) beschrieben.

Die titrimetrische Bestimmung der Phosphorsäure gelingt nach Hebebrand [4]) durch Titration des vom Ammoniak befreiten Magnesiumammoniumphosphats mit Normalsäure und einer $^1/_2$ %igen alkoholischen Karminsäurelösung als Indicator. Die Farbe des Indicators in saurer Lösung ist gelbbraun, schlägt jedoch durch die geringste Spur eines Alkaliüberschusses in Violett um. Bei der Titration von Phosphaten erfolgt der Farbenumschlag weniger scharf, ein geübtes Auge vermag jedoch den Uebergang von Braun in Violett leicht zu erkennen. Bei Lösungen von reiner Phosphorsäure tritt derselbe ein, wenn ein Atom Wasserstoff durch Alkalimetall ersetzt ist — es entsprechen demnach 2 Mol. Alkali 1 Mol. P_2O_5—, bei Titration der phosphorsauren Ammoniakmagnesia sind dagegen 4 Mol. Alkali äquivalent 1 Mol. P_2O_5. Zur Ausführung der Analyse wird der in bekannter Weise erhaltene Niederschlag von Magnesiumammoniumphosphat nach dem Auswaschen mit verdünntem Ammoniak zur Entfernung des freien Ammoniaks mit 30 cc 96 %igem Alkohol ausgewaschen, der Niederschlag hierauf in das ebenfalls mit dem Alkohol ausgespülte ursprüngliche Fällungsgefäss zurückgegeben, in einem geringen Ueberschusse $^1/_5$-N.-Salzsäure gelöst und nach Zusatz von 5—10 Tropfen Karminsäurelösung so lange $^1/_5$-N.-Kalilauge hinzugefügt, bis der Farbenumschlag in Violett eintritt. Unter

1) Compt. rend. 126. 531. 2) Pharm. Journ. Aug. 1898.
3) Arch. der Pharmacie 1897, 693. 4) Ztschr. f. anal. Chemie 1898.

Anwendung von 1 g Substanz ergiebt sich der Gehalt an Phosphorsäure (P_2O_5) durch Multiplikation der verbrauchten Cubikcentimeter $^1/_5$-N.-Salzsäure mit 0,71.

Ein neues und zwar ein *refraktometrisches Verfahren zur Bestimmung der Phosphorsäure* hat Riegler[1]) ausgearbeitet. Nach demselben wird die Phosphorsäure als Ammoniummagnesiumphosphat gefällt, letzteres in annähernd 4 %iger Essigsäure gelöst und der Brechungsexponent n′ dieser Lösung bestimmt. Weiter ermittelt man den Exponenten n der verdünnten Essigsäure selbst. Das Gewicht P der Phosphorsäure (als P_2O_5) ergiebt sich sodann aus der Gleichung $P = (n' - n)c$, in der c ein constanter Factor ist. Drückt man die Werthe n und n′ bis zur fünften Decimale aus und fasst man ihre Differenz als ganze Zahl auf, so ergiebt sich für c der Werth 0,00048. Ist beispielsweise $n' = 1,33616$ und $n = 1,33508$, $n' - n$ also $= 0,00108$, so ist das entsprechende Gewicht von $P_2O_5 = 108 . 0,00048 = 0,05184$ g. Riegler hält sein Verfahren für anwendbar auf alle in irgend einem Lösungsmittel löslichen Niederschläge, womit der Refractometer eventuell für die analytische Chemie erhöhte Bedeutung erlangen würde.

Arsen. Antimon.

Das Antidotum Arsenici, wie es bisher in verschiedenen Arzneibüchern vorgeschrieben worden ist, entspricht nach Kraft[2]) durchaus nicht den Anforderungen, die an ein wirksames Gegengift gestellt werden müssen. Er empfiehlt als eine Mischung, welche arsenige Säure schnell und auch bei Gegenwart von Magensaft in der Wärme fällt, die folgende: Liqu. Ferri oxychlor. D. A.-B. III, Aquae destill. aa 200 g, Magnes. ustae 5 g.

Prüfung von Stibium sulfuratum rubeum. Die im Ergänzungsbande zum D. A.-B. für dieses alte Heilmittel gegebene Prüfungsvorschrift trifft nach Gehe u. Co. in ihrem letzten Passus nicht zu. Wird Mineralkermes mit Wasser geschüttelt, so hinterbleibt beim Verdunsten der filtrirten Flüssigkeit stets ein geringer Rückstand, herrührend aus dem zu etwa 1 % vorhandenen Doppelsalze von Schwefelnatrium und Fünffachschwefelantimon.

Bismuth.

Beitrag zu volumetrischen Bestimmung des Wismuths; von O. Spindler[3]).

Quantitative Bestimmung des Jods in Wismuthjodiden, von O. Spindler[4]).

Ueber eine neue Bestimmung des Wismuths berichten Vanino und Treubert[5]). Erwärmt man eine Wismuthlösung unter Umrühren mit einer alkalischen Formaldehydlösung, so wird alles

1) Bull. Soc. Scienti de Bucaresci 172; Chem.-Ztg. Repert. 198.
2) Chem.-Ztg. 1898, Rep. 2. 3) Pharm. Wochschr 1898, S. 257.; Apoth.-Ztg. 1898, No. 66. 4) Apoth.-Ztg. 1898, 576. 5) Ber. d. D. chem. Ges. 1898, 31. 1303.

Wismuth metallisch abgeschieden. Zur Ausführung erwärmt man die schwach saure Wismuthsalzlösung mit Formalin und einem starken Ueberschuss von Natronlauge unter Umrühren auf dem Wasserbade, bis sich die über dem Niederschlage befindliche Flüssigkeit völlig geklärt hat, und erhitzt schliesslich unter erneutem Zusatz von Formalin und Natronlauge wenige Minuten auf offener Flamme. Man decanthirt wiederholt mit Wasser und sammelt den Niederschlag auf gewogenem Filter. Ueber Trennung des Wismuths von anderen Metallen auf Grund obiger Reaction werden die Verff. demnächst berichten.

Bismutum subnitricum. Um über die Zusammensetzung des Wismuthsubnitrates ein zutreffendes Bild zu gewinnen, empfiehlt H. Thoms[1]) neben der quantitativen Wismuthoxydbestimmung auch die Ermittelung des Salpetersäuregehaltes; der sich ergebende Rest zeigt den Wassergehalt an. Die Grenze für Wismuthoxyd soll zwischen 79 und 80,5 %, für Salpetersäure zwischen 14 und 15,6 % N_2O_5 liegen, und schlägt Verf. folgenden Prüfungsgang vor: „Das Wismuthsubnitrat hinterlasse beim Glühen, unter Entwickelung gelbrother Dämpfe, auf 100 Th. 79 bis 80,5 Th. Wismuthoxyd. Werden 2 g des Präparates mit einigen Cubikcentimeter Wasser in einem 100 cc Maasskölbchen angeschüttelt und mit 10 cc-Normal-Kalilauge einige Minuten (5 Minuten) unter öfterem Umschwenken in Berührung gelassen, so dürfen nach dem Auffüllen mit Wasser auf 100 cc und Abheben von 50 cc der geklärten Flüssigkeit zur Sättigung dieser nicht weniger als 2,1 cc (bez. 21 cc $^1/_{10}$-Normalsalzsäure — der Genauigkeit wegen) und nicht mehr als 2,4 cc Normalsalzsäure (bez. 24 cc $^1/_{10}$-Normal-Salzsäure) verbraucht werden“. Mit der Normalsäure muss man sehr vorsichtig titriren, da 0,1 cc mehr oder weniger etwa 0,5 % Salpetersäure entspricht. Für das Präparat des D. A.-B. gilt die Formel: $4BiONO_3 + BiOOH + 4H_2O$ (bez. $3H_2O$).

Kohlenstoff.

Chemische Bestimmung von Kohlenoxyd in Luft, die es selbst nur in Spuren enthält. Das neue von M. Nicloux[2]) vorgeschlagene Verfahren zur Bestimmung von Kohlenoxyd in der Luft, gründet sich auf die schon lange bekannten Thatsachen, dass Kohlenoxyd bei 150° durch Jodsäure in Kohlensäure übergeht unter Abscheidung von Jod und dass man das so ausgeschiedene Jod nach der Methode von Rabourdin leicht ermitteln kann. Die Bestimmung des Jods geschieht colorimetrisch. Der Apparat besteht aus zwei U-Röhren, von denen die eine mit Aetzkali, die andere mit Bimsteinstücken gefüllt ist, die mit Schwefelsäure getränkt sind. Diese Röhren sind mit einem dritten U-Rohr verbunden, das 25—40 g Jodsäure enthält und an dieses schliesst sich an ein mit Kalilauge beschicktes Will'sches Rohr. Man

1) Ber. d. D. Chem. Ges. 1898, 119. 2) Compt. rend. 126. 746.

aspirirt dann das zu untersuchende Gas durch den Apparat und zwar so, dass höchstens 10 cc pro Minute passiren können. Das Jodsäurerohr wird mittelst eines Oelbades auf 150° erhitzt. Die mit Aetzkali und Schwefelsäure beschickten Rohre dienen zur Entfernung von CO_2, H_2S, SO_2 und H_2O aus dem zu prüfenden Gase. Durch die Jodsäure wird das Kohlenoxyd in der Wärme oxydirt, das hierdurch freiwerdende Jod wird durch den Gasstrom in den Will'schen Apparat geführt und dort absorbirt. Nachdem man ein bestimmtes Volumen Gas durch den Apparat hat passiren lassen (1—3 Liter genügen), beseitigt man die letzten Spuren des Gases durch Hindurchsaugen von atmosphärischer Luft. Die in dem Will'schen Apparat enthaltene alkalische Jodlösung wird mit Schwefelsäure angesäuert, man giebt dann einige Centigramm Natriumnitrit hinzu und entzieht das freigemachte Jod mittelst Chloroform oder Schwefelkohlenstoff. Diese gefärbte Lösung vergleicht man colorimetrisch mit einer analog aus Jodkalium hergestellten Jodlösung, deren Titer man kennt. Die Umsetzung zwischen Kohlenoxyd und Jodsäure erfolgt gemäss der Gleichung $5CO + 2JO_2OH = 5CO_2 + H_2O + J_2$. Aus zahlreichen Versuchen geht hervor, dass die Maximalfehlergrenze 10 % nicht übersteigt. Vor der eigentlichen Bestimmung des Kohlenoxydes muss man sich durch einen Vorversuch davon überzeugen, dass keine in der Luft enthaltenen organischen Stoffe Veranlassung zur Zersetzung der Jodsäure gegeben haben. 2—3 Liter atmosphärischer Luft machten keine Spur von Jod frei, analog verhielten sich Methan und Wasserstoff.

Ueber Verunreinigungen flüssiger Kohlensäure. Die flüssige Kohlensäure enthält, je nach den verschiedenen Verfahren bei der Gewinnung oft Verunreinigungen, welche dieselbe für viele Zwecke minderwerthig resp. werthlos machen. Ferner kommt der bei der Compression unvermeidliche Luftgehalt in Betracht. Hermann Lange[1]) weist darauf hin, dass eine zeitweilige Prüfung der flüssigen Kohlensäure auf ihre Reinheit nothwendig sei. Er empfiehlt eine von Holste angegebene Methode zur Prüfung der Kohlensäure auf Luft, Stickstoff und andere durch Kalilauge nicht absorbirbare Gase.

Silicium.

Colometrische Bestimmung der Kieselsäure. Um die geringen Mengen von Kieselsäure, welche in Wasserproben enthalten sind, oder welche man bei der Prüfung von Glassorten auf ihre Widerstandsfähigkeit gegen Wasser etc. erhält, in einfacher und rascher Weise bestimmen zu können, haben Adolf Jolles und F. Neurath[2]) ein colorimetrisches Verfahren ausgearbeitet, welches auf der Eigenschaft der Kieselsäure, mit Alkalimolybdaten bei Gegenwart freier Salpetersäure complicirt zusammengesetzte Doppel-

1) Wochenschr. für Brauerei, 11; Febr. 1898.
2) Zeitschr. f. angew. Chemie 1898, 315.

verbindungen von gelber Farbe zu liefern, beruht. Zur Ausführung der Analyse versetzt man 20 cc des zu untersuchenden Wassers, welche in einem engen Reagensglase eine Höhe von 18 cm einnehmen, mit 1 cc einer salpetersauren Lösung von Kaliummolybdat, erhalten durch Auflösen von 8 g des letzteren in 50 cc Wasser und Vermischen mit 50 cc Salpetersäure (1,2). In gleicher Weise vermischt man in anderen gleich grossen Reagircylindern 20 cc destillirtes Wasser mit bestimmten Wasserglasmengen und setzt ebenfalls je 1 cc des Reagens hinzu. Dann werden alle Reagensgläser in einem Wasserbade auf 80° C. erhitzt und die Farbenintensitäten verglichen. Die minimale Spur Phosphorsäure, welche sich bisweilen in Wasserproben findet, und welche ebenfalls Gelbfärbung veranlassen würde, kann für practische Zwecke vernachlässigt werden. Zur Herstellung der Vergleichsflüssigkeiten geht man von einer Wasserglaslösung aus, deren Kieselsäuregehalt gewichtsanalytisch festgestellt worden ist, und verdünnt dieselbe zu Lösungen von 1, 0,1, 0,01 etc. % Kieselsäure. Durch Vermischung abgemessener Mengen derselben mit den 20 cc destillirten Wassers erhält man dann die Vergleichsflüssigkeiten der Skale mit 0,01—1 mg Kieselsäure.

Ueber Kieselgur brachte John Moss[1]) auf der British Pharm. Conference zu Belfast bemerkenswerthe Mittheilungen. Er beschreibt zunächst die Kieselgurlager in Hannover, das Calciniren der Erde in kleinen Oefen und das fertige, geglühte Product, welches nach Beckerhinn 95 % SiO_2 enthält und ein spec. Gew. von 0,2089 besitzt. Eine ähnliche Erde kommt in Frankreich vor, sie wird dort „Randanit“ genannt. Auch in Schottland, nahe bei Aberdeen und auf der Insel Mull findet sich die Erde, ebenso in Norwegen, wo sie „Borgmehl“ genannt wird, ferner in Virginien, auf den Bermudas, in Australien, Algier, Nord-Wales, Süd-Mourne und anderen Orten. Von den Diatomeen, aus denen die Erde besteht, werden die wichtigsten angeführt. Die Verwendungen der Kieselgur sind mannigfach. Infolge ihrer absorbirenden Eigenschaften benutzt man die Erde seit 1866 zur Bereitung von Dynamit, da sie das Dreifache ihres Gewichts an Nitroglycerin absorbirt. Sie wird ferner zur Darstellung der sogenannten „trockenen Schwefelsäure“ benutzt, einem Gemisch von 3 Theilen Diatomit mit 4 Theilen Vitriolöl. Die Erde dient ferner als Basis von Desinfektionsmitteln (mit 10—20 % Carbolsäure etc. gemischt), da die Producte weit leichter sind, als die mit Kalk etc. hergestellten. Sie ist ferner ein vorzügliches Putzmittel, sowohl als Pulver wie zu Pomade verarbeitet, sie leistet vorzügliche Dienste als Isolirmaterial gegen Wärmeverlust von Dampfröhren u. s. w., als feuersichere Füllmasse von Geldspinden, als Isolirmittel von Eiskellern und wird als Zusatz zu Seife, Ultramarin und künstlichem Meerschaum benutzt. Im pharmaceutischen Laboratorium kann die Kieselgur vorzugsweise als Filtrirmaterial

1) Pharm. Journ. 13. Aug. 1898.

Verwendung finden (vorausgesetzt, dass sie in reinem Zustande herstellbar ist), da sie sich gegen die meisten Stoffe indifferent verhält. Zahnpulver mit Kieselgur sind ohne Zweifel sehr zweckmässig. Die Erde muss aber zur Bereitung von Zahnpulvern absolut frei von organischer Substanz wie von Sand und muss so weiss und fein wie möglich sein. Treffen diese Bedingungen zu, so ist sie eine bessere Zahnpulverbasis als Bimstein und gefällter kohlensaurer Kalk, da sie kaum halb so schwer ist als dieser und die Zähne nicht angreift. Streupulver mit Kieselgur sind ebenfalls zu empfehlen, doch gilt auch hier die Forderung, nur absolut reines, feines und weisses Material zu verwenden. Seiner aufsaugenden Fähigkeit wegen erscheint die Erde für Fuss-Streupulver besonders geeignet. Sie kann zu diesem Zwecke mit Borsäure, Zinkoxyd, Kaolin, Talk, Salicylsäure, Jodoform, Thymol etc. etc. gemischt werden. Kieselgur ist endlich auch in der Receptur zu verwenden und zwar zum Verreiben sehr hygroskopischer Pulver Die Erde ist physiologisch indifferent und alle Bedenken gegen ihre Einführung in den Magen müssen schwinden im Hinblick auf die Thatsache, dass sie in Norwegen in Zeiten von Hungersnoth von den Landleuten vielfach ohne Schaden in grösseren Mengen genossen wurde. Wie man sieht, scheint die Kieselgur eine vielseitige pharmaceutische Verwendung zu versprechen.

Zur Charakteristik des Asbestes verschiedener Provenienz lieferte P. Kersting[1]) einen Beitrag. Er untersuchte auf Veranlassung von O. N. Witt 3 Asbestsorten.

Bor.

Darstellung von Borsäure und Borax. Borsauren Kalk enthaltende Rohstoffe werden nach einem Rickmann & Rappe in Kalk bei Köln zugesprochenen Patente (D. R.-P. 96196) zur Darstellung von Borax oder Borsäure entweder mit Siliciumfluorid oder Kieselfluorwasserstoffsäure, bezw. Kieselfluornatrium behandelt. Es entstehen Borsäure, Fluorcalcium und Kieselsäure. Ist neben borsaurem Kalk noch borsaures Natron, wie z. B. im Boronatrocalcit, vorhanden, so wird auch dieses in Borsäure zersetzt, wenn genügend Siliciumfluorid oder Kieselfluorwasserstoffsäure vorhanden ist, andernfalls verbindet sich die aus dem borsauren Kalk freigemachte Borsäure mit dem vorhandenen borsauren Natron zu mehrfach borsaurem Natron, woraus mit Hülfe von Soda in bekannter Weise Borax hergestellt werden kann.

Darstellung von Borax. D. R.-P. No. 98 680 von Charles Masson in Gembloux, Namur, und Charles Tilliere in Brüssel. Die Borsäuremineralien, besonders Boronatrocalcite, werden statt mit Ammoniumcarbonat oder -bicarbonat mit Ammoniumsulfit oder -bisulfit aufgeschlossen. Dabei finden wieder zwei Reactionen

1) Chem. Industr. 1898, S. 171; Apoth.-Ztg. 1898, S. 473.

statt, nämlich die Bildung von Ammoniumbiborat und dessen Umsetzung in Natriumbiborat.

Zur Prüfung auf Borsäure wird nach Gladdnig[1]) 1 g der zu untersuchenden Probe mit etwas Methylalkohol von 95 % in ein mit absteigendem Kühler versehenes Destillationsgefäss gespült, 5 cc sirupöse Phosphorsäure von 58 % zugegeben und in einem Strome von Methylalkoholdampf destillirt, wobei die im Destillationsgefässe vorhandene Flüssigkeitsmenge 15—25 cc betragen soll. Nachdem etwa 100 cc destillirt sind, wird eine Mischung von 40 cc Glycerin und 100 cc Wasser zugegeben, welche vorher unter Benutzung von Phenolphtaleïn genau neutralisirt wurde, und dann die im Destillat vorhandene Säure mit Natronlauge titrirt. Durch einen blinden Versuch überzeugt man sich, ob das ohne Borsäure erhaltene Destillat säurefrei ist.

2. Metalle und deren anorganische Verbindungen.

Kalium. Natrium.

Zur Bestimmung des Kalium als Kaliumplatinchlorid. Eine Vereinfachung der bezüglichen Fresenius'schen Methode ermöglicht sich nach P. Rohland[2]) insofern, als einerseits Baryumchlorid, welches bekanntlich in Aethylalkohol unlöslich ist, von Methylalkohol (0,790) bei 15° C. ziemlich leicht aufgenommen wird, und dass andererseits Baryumplatinchlorid bei Behandlung mit Methylalkohol in Baryumchlorid und Platinchlorid dissociirt wird, welche beide in Methylalkohol löslich sind. Bei der Analyse eines Kaliumsalzes, z. B. Kainit, braucht man also mit dem Zusatz von Baryumchloridlösung zum Ausfällen der Schwefelsäure nicht so überaus vorsichtig zu sein. Man dampft einfach das Salz mit einem Ueberschuss an Platinchlorid zur Sirupsconsistenz ein, digerirt den Rückstand mit Methylalkohol, wodurch das Baryumplatinchlorid dissociirt wird, während Baryumchlorid in Lösung geht, und verdrängt den Methylalkohol durch Aether. Da das so erhaltene Kaliumplatinchlorid völlig rein ist, erübrigt sich sowohl ein Auflösen in heissem Wasser wie ein Reduciren desselben.

Zur weiteren Vereinfachung der Bestimmung empfiehlt Julius Diamant[3]), anstatt das Kaliumplatinchlorid zu wägen, den Chlorgehalt desselben in folgender Weise zu bestimmen: Das etwa 0,5 g betragende Kaliumplatinchlorid wird mit heissem Wasser in einen 500 cc-Kolben hineingespült. Nach dem Abkühlen füllt man zur Marke auf, versetzt mit 1 g Zinkstaub und schwenkt mehrfach um. Sobald die Beendigung der Reduction durch Farbloswerden der Lösung angezeigt wird, filtrirt man durch ein trockenes Filter und titrirt in 250 cc das Chlor nach Volhard oder Mohr. Die

1) Journ. Am. Soc. 20, 287.
2) Chem.-Ztg. 1898, Rep. 26. 3) ebenda 99.

Anzahl Cubikcentimeter $^1/_{10}$-Normal-Silbernitratlösung multiplicirt mit 0,00496 ergeben direct Kaliumchlorid.

Nicht minder wichtig für die Analyse von Kaliumverbindungen dürften auch einige Beobachtungen von E. Sonstadt[1]) über die durch Dissociation des Kaliumplatinchlorides bedingte Entstehung von Platinmonochlorid sein. Während eine Lösung von Kaliumplatinchlorid in 1000 Th. Wasser bei zweistündigem Erhitzen unverändert bleibt, wird eine Lösung 1 : 10 000 beim Erhitzen sofort trübe und erscheint nach einigen Stunden beinahe undurchsichtig. Nach mehrtägigem Erhitzen unter zeitweiser Ergänzung des verdampften Wassers bildet sich ein Bodensatz, und die Flüssigkeit wird klar. Die Zersetzung erfolgt nach folgenden Gleichungen: zuerst Dissociation des Kaliumplatinchlorides $K_2PtCl_6 = 2KCl + PtCl_4$ und darauf Zerfall des Platinchlorides unter Entstehung von Platinmonochlorid, Salzsäure und Wasserstoffperoxyd:

$$2PtCl_4 + 6H_2O = 2PtCl + 6HCl + 3H_2O_2.$$

In wasserhaltigem Zustand erscheint das nicht krystallinische Monochlorid gelb, während das völlig wasserfreie Salz schwarz ist.

Ueber Kalium sulfuratum sprach sich L. Klein[2]) im Ungar. Naturw. Verein in Budapest etwa dahin aus: Die Schwefelleber, welche durch Verschmelzen von K_2CO_3 und S bei 3—400° entsteht, enthält hauptsächlich Tri-, Tetra-, Penta- und Hexasulfid, ist also ein Gemenge von Polysulfiden. Das Verhältniss der Pharmakopöe, 1 Th. S und 2 Th. K_2CO_3 ist nicht glücklich gewählt und liesse sich besser ersetzen durch das Verhältniss 1 : 16. Die Analyse der Alkalischwefelleber ist am zweckmässigsten auf Grund der Kohlensäurezersetzung ausführbar.

G. B. Schmidt[3]) fand bei der *Prüfung von Kaliumcarbonat*, dass, als er zu einer Lösung aus gleichen Theilen Salz und Wasser verdünnte Schwefelsäure bis zur noch stark alkalischen Reaction zusetzte, das ausgeschiedene Kaliumsulfat eine röthliche Farbe hatte, welche weder auf Zusatz von Spiritus, Aether, Chloroform verschwand, noch sich durch dieselben isoliren liess. Die Gegenwart von Thiosulfat oder Sulfid erwies sich als ausgeschlossen. Beim Uebergiessen des Carbonats mit concentrirter Schwefelsäure entwickelte sich aber Karamelgeruch; dieser rührt von Tartrat her, welches bei der Darstellung des Präparats aus Weinstein und Salpeter der Verpuffung entgangen ist. Es dürfte sich empfehlen, bei den Prüfungsvorschriften des Kaliumcarbonats diese Verunreinigung zu berücksichtigen durch den Zusatz: Das Salz muss mit Schwefelsäure übergossen eine farblose, bei der Abkühlung fest werdende Flüssigkeit liefern.

Natrium chloratum, Natrium et Kalium bromatum. Hinsichtlich der Prüfung auf Jodsalz wird von O. Wentzky[4]) eine Angabe über die Beobachtungsdauer im D. A.-B. vermisst. Der

1) Chem.-Ztg. 1898, 135. 2) ebenda 29.
3) Pharm. Weekbl., Juni 1898. 4) Apoth.-Ztg. 1898, S. 120.

schnelle Eintritt der Reaction, welcher bei geringem Jodidgehalt lange auf sich warten lässt, kann durch Zufügen einiger Tropfen stark verdünnter Kaliumpermanganatlösung gefördert werden, und verfährt Wentzky in folgender Weise: „20 cc der Natriumchlorid- oder 5 cc der Bromsalzlösung (1 = 20) werden mit 1 Tropfen gelösten Eisenchlorides (1 Th. Liquor Ferri sesquichl. + 2 Th. Aqua) versetzt, dann einige Tropfen frisch bereiteter Stärkelösung hinzugefügt und unter Umschwenken des Becherglases aus einer Bürette Permanganatlösung (1 : 100 000) zugetröpfelt. Bewirkt 1 cc der letzteren keine Blaufärbung, so ist Jod abwesend, während dieselbe andernfalls mehr oder weniger stark auftritt." In 5 cc der Bromsalzlösung liessen sich noch 0,0001 g Kaliumjodid = 0,0000765 g Jod nachweisen.

Zur Titration des Natrium bicarbonicum, deren Nothwendigkeit von E. Dietze, Knoblauch, Küster u. A. m. bereits hervorgehoben worden ist, schlägt Skubich [1]) ein sehr einfaches Verfahren vor, welches die Menge des Monocarbonats neben dem Bicarbonat leicht ermitteln lässt. Dasselbe beruht auf der bekannten Thatsache, dass das Bicarbonat durch Behandlung mit Kalilauge in Monocarbonat übergeführt wird und aus der Menge des hierzu verbrauchten KOH die Menge der als Monocarbonat vorhanden gewesenen CO_2 berechnet werden kann. Man fällt zu diesem Zweck sämmtliches Carbonat durch Chlorbaryumlösung und titrirt das aus dem KOH hierbei gebildete $Ba(OH)_2$ mittelst Phenolphtaleïn und Salzsäure zurück. Skubich schlägt für das D. A.-B. folgende Fassung dieser Methode vor: „1 g trocknes Natriumbicarbonat werde durch vorsichtiges Umschwenken in 20 cc Normalkalilauge gelöst und 40 cc einer Chlorbaryumlösung (1 : 10) hinzugefügt. Nach Zutröpfeln von 3 Tropfen Phenolphtaleïnlösung und kurzem Absetzen dürfen höchstens 8,35 cc Normalsalzsäure bis zur Neutralisation verbraucht werden." Diese Zahlen entsprechen einem 2 %igen Gehalt an Monocarbonat. Die Methode wird natürlich ausserordentlich verfeinert, wenn man $^1/_{10}$-Normalsalzsäure verwendet.

Natrium bicarbonicum. Als eine empfindliche Probe auf Monocarbonat bezeichnet A. Leys [2]) das Verhalten einer Bicarbonatlösung gegen gesättigtes Gypswasser, mit welchem reines Bicarbonat nur einen feinen krystallinischen Niederschlag giebt, während der geringste Gehalt an Monocarbonat augenblicklich eine weisse Trübung ($CaCO_3$) hervorruft. Aus der Stärke der Trübung eingestellter Vergleichslösungen kann man den Monocarbonatgehalt ungefähr berechnen.

Eine neue Probe zur Prüfung des Natriumbicarbonats auf Monocarbonat wurde von M. Kubli [3]) mitgetheilt. Dieselbe beruht darauf, dass die wässerige Lösung eines löslichen Chininsalzes von einer bestimmten Concentration durch Natriumbicarbo-

1) Apoth.-Ztg. 1898, 644. 2) Ann. Chim. analyt.
3) Archiv d. Pharmacie 1898, Bd. 236, 321.

nat, dessen Gehalt an Monocarbonat nicht mehr als 2 % beträgt, nicht gefällt wird. Man stellt sich von salzsaurem Chinin (Ph. G. III) eine Lösung von 0,4 g zu 100 cc Wasser dar, die man nicht filtrirt. Von dem zu prüfenden Natriumbicarbonat bereitet man bei einer 10° C. nicht übersteigenden Temperatur eine Lösung im Verhältniss von 3 g zu 50 cc. Zu 10 cc der in einem grösseren Probierrohre abgemessenen Chininlösung fügt man nun mittelst einer Pipette 10 cc der Natriumbicarbonatlösung hinzu. Beträgt in dem zu prüfenden Bicarbonat der Monocarbonatgehalt mehr als 2 %, so entsteht beim Vermischen der Lösungen eine nicht mehr verschwindende Trübung. Eine erst nach Ablauf von 5 Minuten eintretende, an der Oberfläche beginnende Trübung ist nicht zu berücksichtigen.

Nach P. Blake.[1]) befindet sich am Golf von Kalifornien, im nördlichsten Theile des Staates Sonera ein Lager von *natürlichem Natriumcarbonat*. Die Soda ist über eine Fläche von 60 Ackern in einer Dicke von 30—90 cm ausgebreitet und gleicht einer Masse von Schnee und Eis. Ein grosser Theil der Soda kann ganz rein von erdigen Beimengungen gewonnen werden. Bei der Gewinnung im grossen wird jedoch eine Menge unlöslichen Thones und feinen Sandes mitgewonnen, die zweifellos vom Winde auf die Sodaschichten geblasen worden sind. Das Lager befindet sich etwa 9 m über dem Meeresspiegel, und es wird beabsichtigt, die Soda nach St. Franzisko zu bringen und dort mit der rohen Borsäure von Nevada auf Borax zu verarbeiten.

Zur Bestimmung des Perchlorats im Salpeter hat sich im Vereinslaboratorium deutscher Grosshändler in Dünge- und Kraftfuttermitteln in Hamburg nach Fr. Freytag[2]) nachstehendes Verfahren gut bewährt. Der Salpeter wird im Porzellanmörser fein zerrieben und durch ein Seidensieb gegeben. Hierauf wird in 5—10 g der Chlorgehalt nach Volhard ermittelt. Eine zweite Portion von 5—10 g wird in einem Porzellantiegel von 4,4 cm Höhe und 3,8 cm lichter Weite, welcher von einer durchlochten Asbestplatte so getragen wird, dass etwa $^2/_3$ des Tiegels über die Platte hinausragen, über kleiner Flamme vorsichtig zum Schmelzen erhitzt. Bei aufgelegtem Deckel wird die Flamme jetzt etwas vergrössert, bis eine mässige Sauerstoffentwickelung eintritt; bei richtiger Anordnung genügt hierzu die halbe Flamme eines Bunsenbrenners. Für die ersten Versuche empfiehlt es sich, den Tiegel mit einem kleinen Uhrglase zu bedecken, um das Eintreten der Reaction erkennen und die Flamme darnach regeln zu können. Nach 20 Minuten ist in den meisten Fällen die Sauerstoffentwickelung nur noch äusserst träge. Die Flamme wird dann ausgedreht. Nach dem Erkalten des Tiegels werden die an dem Deckel befindliche Kruste und die an den oberen Wandungen des Tiegels anhaftenden Spritzer vorsichtig abgestossen und in den

1) Chem.-Ztg. Repert. 1898, 22, 82.
2) Zeitschr. f. öff. Chem. 1898, S. 321.

Tiegel gebracht. Nach abermaligem, etwa 10 Minuten langen Erhitzen, wobei die Flamme $^3/_4$ der vollen Grösse haben soll, lässt man erkalten und löst die Schmelze in 300 cc Wasser. Wurde genau nach dieser Vorschrift verfahren, so ist eine merkliche Nitritbildung nicht eingetreten. Für alle Fälle empfiehlt es sich aber, die mit 2—3 cc ausgekochter Salpetersäure (1,24 spec. Gew.) angesäuerte Lösung noch 10—15 Minuten bei Siedetemperatur zu halten. Nach dem Abkühlen wird das Chlor nach Volhard bestimmt. Der Mehrverbrauch an Silberlösung gegenüber der ersten Titration wird auf $KClO_4$ berechnet. Enthält der Salpeter erhebliche Mengen an Jodat, so ist in demselben mit Thiosulfat und Kaliumjodid der Jodgehalt zu bestimmen und die diesem äquivalente Menge Chlor von dem für die Berechnung des Perchlorats zu Grunde gelegten Chlor abzuziehen.

Bestimmung von Perchlorat im Chilisalpeter Um diese bisher ziemlich umständliche Bestimmung für Handelszwecke einfacher zu gestalten, haben C. Ahrens und P. Hett[1]) dieselbe auf eine Titration des Chlors nach Volhard zurückgeführt, indem sie die beim Schmelzen des Salpeters entstehende salpetrige Säure, welche die Titration stören würde, mit Kaliumpermanganat in der Kälte beseitigen. Sie verfahren in folgender Weise: 20 g der zerkleinerten und gesiebten Probe werden in einer flachen Platinschale von 200 cc Inhalt mit 2—3 cc kalt gesättigter Sodalösung durchtränkt, mit 1 g chlorfreiem Manganperoxyd vermischt, und der Schaleninhalt über kleiner Flamme eingetrocknet. Dann erhitzt man zum Schmelzen und erhält 15 Minuten auf dunkler Rothgluth. Die erkaltete Schmelze übergiesst man mit 100 cc heissem Wasser, erhitzt bis zur Lösung und spült in einen 250 cc-Kolben. Nach dem Abkühlen füllt man zur Marke auf und filtrirt. 50 cc des klaren Filtrates werden in einem Becherglase mit 10 bis 15 cc Salpetersäure (1,20) angesäuert und unter Umrühren tropfenweise mit einer 1 %ig. Kaliumpermanganatlösung versetzt, bis die rothe Färbung 1 Minute bestehen bleibt. Alsdann kann man direct nach Volhard titriren. Andererseits werden 20 g des Salpeter zu 250 cc gelöst und 50 cc des Filtrates direct titrirt. Die Differenz der in beiden Fällen verbrauchten Cubikcentimeter Silberlösung ist auf Perchlorat zu berechnen.

Ueber den mikrochemischen Nachweis von Perchlorat im Chilisalpeter. Da die Reaction auf Perchlorat von Behrens, nach welcher aus einer Lösung von überchlorsauren Salzen durch Rubidiumchlorid schwer lösliches Rubidiumperchlorat in rhombischen Krystallen abgeschieden wird, bei Chilisalpeter versagt, sobald der Gehalt weniger als 0,6 % Kaliumperchlorat beträgt, so hat M. van Breukeleveen[2]) den Nachweis in folgender Weise schärfer gestaltet: Man löst 10 g Salpeter in 10 cc heissem Wasser, setzt 50 cc 95 %ig. Alkohol hinzu, erhitzt zum Sieden und stellt dann

1) Zeitschr. für öffentl. Chemie 1898, 445.
2) Chem.-Ztg. 1898, Rep. 145.

1—2 Stunden zum Abkühlen hin. Die klare Lösung wird abgegossen, eingedampft und der Rückstand mit möglichst wenig Wasser aufgenommen. Mit dieser Lösung wird dann nach Behrens das Rubidiumperchlorat hergestellt und letzteres durch Zusatz einer ganz geringen Menge Kaliumpermanganates gefärbt. Doch darf der Flüssigkeitstropfen auf dem Objectträger nur ganz schwach rosa erscheinen, da sonst die mit dem Rubidiumperchlorat leicht zu verwechselnden dunklen Krystalle von Rubidiumpermanganat entstehen können.

Eine neue Methode zur *Bestimmung des Perchlorates im Salpeter* geben N. Blattner und J. Brasseur [1]) an. In dem zu untersuchenden Salpeter wird zuerst wie üblich das Chloridchlor bestimmt. Dann mischt man 5 oder 10 g getrockneten und fein gepulverten Salpeter mit 8 oder 15 g reinem gebrannten Kalk, Kalkhydrat oder Calciumcarbonat und erhitzt die Mischung in einem geräumigen bedeckten Platin- oder Porzellantiegel ca. 15 Minuten über der Flamme eines Bunsenbrenners. Nach dem Erkalten bringt man den Inhalt des Tiegels in ein Becherglas mit verdünnter Salpetersäure, spült den Tiegel mit verdünnter Salpetersäure aus und bestimmt in der Flüssigkeit den Chlorgehalt mit Silbernitrat. Man erhält so die Summe des Chloridchlors und des Perchloratchlors.

O. Foerster [2]) benutzt folgendes Verfahren, welches schnelle und vollständige Reduction der Chlorate und Perchlorate gestattet. 10 g Salpeter werden mit 10 g chlorfreiem entwässerten Natriumcarbonat gemischt, in bedeckter Platinschale oder geräumigem Porzellantiegel über voller Flamme erhitzt, bis sich die Schmelze nicht mehr bläht, sondern dünnflüssig geworden ist und nur noch kleine Blasen wirft, was etwa 10 Minuten erfordert. Nach Lösen der Schmelze in überschüssiger Salpetersäure wird das Gesammtchlor nach einer der üblichen Methoden bestimmt.

Riegler [3]) hatte für die Jodometrie zur *Titerstellung von Natriumthiosulfat* die Jodsäure empfohlen, die nach ihm leicht rein zu bekommen ist und mit dem Thiosulfat im Sinne der Gleichung: $6Na_2S_2O_3 + 6HJO_3 = 3Na_2S_4O_6 + 5NaJO_3 + NaJ + 3H_2O$ reagiren soll. C. F. Walker [4]) macht dem gegenüber auf die bemerkenswerthe Thatsache aufmerksam, dass die „chemisch reine" Jodsäure selbst renommirter Firmen mehr Jod enthält, als der Theorie entspricht, was wahrscheinlich durch einen Gehalt an Jodsäureanhydrid bedingt ist. Eine reine Jodsäure mit dem theoretischen Jodgehalt kann man darstellen, indem man das gereinigte Anhydrid löst, auskrystallisirt und das Product über Schwefelsäure trocknet. Aber selbst mit dieser reinen Jodsäure ist, im Gegensatze zu Riegler's Angabe, eine Titration des Natriumthiosulfats nicht möglich, da die Reaction keineswegs glatt nach obiger Gleichung verläuft.

1) Chem.-Ztg. 1898, S. 589. 2) ebenda S. 357, vgl. Apoth.-Ztg. 1898, S. 479. 3) d. Ber. 1896, 332. 4) Zeitschr. für anorg. Chemie 1898, 99.

Lithium.

R. Szabo[1]) suchte die Ursache der *Löslichkeit des Lithiumcarbonats in kohlensaurem Wasser* zu ermitteln; wahrscheinlich ist dieselbe bedingt durch die Bildung eines Salzkomplexes $3LiHCO_3 . Li_2CO_3$. Dieses Salz wie auch das Hydrocarbonat existiren indess nur in Lösung und sind krystallisirt nicht zu erhalten, wodurch sich das Lithium von den übrigen Alkalien unterscheidet, welche solche Salzkomplexe nicht bilden und krystallisirende Hydrocarbonate liefern.

Baryum. Calcium. Strontium.

Quantitative Bestimmung der alkalischen Erden nebeneinander ohne vorherige Trennung; von J. Knobloch[2]).

E. P. Treadwell und M. Reuter[3]) haben behufs Aufklärung der der eintretenden Trübung bicarbonathaltiger Säuerlinge beim Stehen an der Luft zu Grunde liegenden Vorgänge die *Bicarbonate der alkalischen Erden* hinsichtlich ihrer wiederholt angezweifelten Existenz und ihrer Löslichkeit in kohlensäurehaltigem und kohlensäurefreiem Wasser untersucht. Sie constatiren, dass das Calciumbicarbonat als solches in wässriger Lösung zu bestehen vermag, und dass seine Löslichkeit bei 15° C. und mittlerem Barometerstand 0,3850 g pro Liter beträgt. Verdünnte Kochsalzlösungen beeinträchtigen die Löslichkeit des Calciumbicarbonats nicht wesentlich. Das Magnesiumbicarbonat vermag dagegen nur bei Anwesenheit von freier Kohlensäure in Lösung zu bestehen.

Ueber Bildung und Zusammensetzung des Chlorkalks; von Hugo Dietz[4]).

Frisch gelöschter Kalk als Wärmequelle in der Krankenpflege; von Konrad Majewski[5]).

Calcium carbonicum; von Paul Hamberger[6]). Da zur Bereitung von Liquor Aluminii acetici nur ein Calciumcarbonat Verwendung finden darf, welches höchstens Spuren von Magnesiumcarbonat enthält, ist es nöthig, stets eine Prüfung daraufhin vorzunehmen. Das D. A.-B. lässt zwar auf fremde Metalle prüfen, eine Prüfung auf Magnesium jedoch ist nicht vorgesehen, wesshalb Verf. zur Aufnahme in das nächste D. A.-B. auch eine Prüfung des Calciumcarbonats auf Magnesium vorschlägt. Nachstehende Methode lässt selbst Spuren von Magnesium erkennen und ist rasch und leicht ausführbar, da nur eine Filtration nöthig ist. Für das D. A.-B. schlägt Verf. folgende Fassung vor: „Wird 1 g Calciumcarbonat mit 10 cc Ammoniumchloridlösung und 1 cc Salmiakgeist unter wiederholtem Umschütteln 5 Minuten lang hingestellt und nachher filtrirt, so darf das Filtrat auf Zusatz

1) Chem.-Ztg. 1898, 293. 2) Pharm. Ztg. 1898, 918.
3) Zeitschr. d. anorg. Chem. 1898, 170.
4) Chem.-Ztg. 1898, 7: Pharm. Centralh. 1898, 112.
5) Aerztl. Polytechn. 1898, S. 77. 6) Pharm. Ztg. 1898.

von 8 Tropfen Natriumphosphatlösung nur opalesirend getrübt werden."

Darstellung von Calcium phosphoricum und Liquor Calcii chlorhydrophosphorici. Ein sehr reines Dicalciumphosphat erhält man nach A. Barillé [1]) schnell und zu billigem Preise nach folgender directen Methode: Man vertheilt 1 kg gepulverte weissgebrannte Knochen in warmem Wasser zu einem homogenen dicken Brei, fügt in mehreren Portionen 1,454 kg Salzsäure vom spec. Gew. 1,17 hinzu und verdünnt nach Beendigung der Reaction mit ca. 3 Liter warmem Wasser. Nachdem das Salz gelöst und die Flüssigkeit wieder klar geworden ist, wird filtrirt, das Filtrat mit Wasser auf 10 Liter aufgefüllt und sodann langsam 0,442 kg Ammoniak (0,925), das man zuvor mit dem 20 fachen Gewichte Wasser verdünnte, zugegeben. Die über dem gefällten Bicalciumphosphat stehende Flüssigkeit muss noch schwach sauer sein und auf Zusatz von einigen Tropfen Ammoniak eine geringe Trübung geben. Der auf einem Leinentuch gesammelte Niederschlag wird mit Wasser gewaschen, bis die mit Salpetersäure angesäuerten Waschwässer nicht mehr durch Silbernitrat gefällt werden, worauf man bei einer Temperatur von nicht mehr als 60° schnell trocknet. Das so bereitete Bicalciumphosphat ist ein weisses, glänzendes, sehr leichtes Pulver; es krystallisirt in durchscheinenden hexagonalen Lamellen und darf unter dem Mikroskop keine Spur von Tricalciumphosphat oder amorpher Substanz zeigen. Zur Darstellung eines Liquor Calcii chlorhydrophosphorici rührt man das nach oben angegebenem Verfahren erhaltene Calciumphosphat mit wenig Wasser zu einem dicken Brei an und fügt nach und nach für jedes Gramm Phosphat 6,43 cc $^1/_{10}$-Normalsalzsäure zu. Nach Beendigung der Reaction löst man die gebildete Masse in der nöthigen Menge destillirten Wassers. Die meist etwas trübe Lösung wird durch Absetzenlassen geklärt. Ein weiterer Zusatz von Säure hat keinen Zweck. Uebrigens löst sich das Calciumdiphosphat auch in kohlensaurem Wasser verhältnissmässig leicht. Bei gewöhnlichem Luftdruck lösen sich in 1 Liter mit CO_2 gesättigten Wassers 0,69 g Calc. phosphor., bei $1^1/_4$ Atmosphäre und 24° C. 1,047 g, bei 4 Atmosphären und 24° C. 1,404 g. Barillé schlägt desshalb als sehr bequeme Arzneiform folgende Lösung vor: Calc. phosphoric. pulv. 0,25, Aquae carbonic. (Selters) 250,0, Sirup. cort. Aurant. 30,0. M. Nach 48 stündigem Stehen ist die Lösung fertig.

Ueber die Bildung von Anhydrit beim Calciniren von Gips bei hoher Temperatur. A. Lacroix [2]) hat bei seinen Versuchen beim Erhitzen von Gips auf 255° neben einem hexagonalen wasserfreien Sulfat eine trikline Modification erhalten. Beim Erhitzen auf Kirschrothglut gehen beide in Anhydrit über. Der in das trikline Anhydrit verwandelte Gips nimmt rasch Wasser auf. Der so entstehende Gips krystallisirt in kleinen Nadeln, deren Ver-

---

1) Rep. de Pharm. 1897, No. 12. 2) Compt. rend. 126, 553.

längerung zuweilen parallel der Vertikalaxe des ursprünglichen Gipses ist, er kann aber auch in sphärolithischen Gruppirungen erhalten werden.

Magnesium.

Zur *mikrochemischen Auffindung des Magnesiums* empfiehlt Behrens in seiner mikrochemischen Analyse die Abscheidung als Ammoniummagnesiumphosphat. Besser ist nach Romijn [1]) folgende Methode: Man fügt zu einem Tropfen der zu untersuchenden Lösung reichlich Citronensäure in Pulverform, übersättigt die Mischung mit Ammoniak und dampft sie dann, ohne sich um einen möglicher Weise entstehenden Niederschlag zu kümmern, über freier Flamme zur Trockne ab. Den Rückstand löst man in mit etwa der zehnfachen Menge Wasser verdünntem Ammoniak und bringt ein Körnchen Dinatriumphosphat in die Flüssigkeit. Nach einigen Sekunden beginnt die Krystallisation. Auf diese Weise gelang es Verfasser, eine Spur Magnesium in einer Lösung nachzuweisen, die ausserdem Kobalt, Eisen, Chrom, Aluminium und Kalium enthielt. Die hierbei erhaltenen Krystalle waren zwar klein, etwa 15 μ, aber sehr schön ausgebildet.

Seltene Erdmetalle.

Die Anwendung seltener Erden als Desinfections- und Conservirungsmittel. Nachdem infolge der Gasglühlichtfabrikation die seltenen Erden Cerium, Thorium, Zirconium, Lanthan, Didym, Yttrium, Erbium und Ytterbium in grösseren Mengen als Nebenproducte gewonnen werden und zu verhältnissmässig billigem Preise zu beschaffen sind, hat sich auch das Bedürfniss nach einer practischen Verwerthung derselben fühlbar gemacht. P. Drossbach [2]) in Deuben-Dresden hat nun gefunden, dass diesen Elementen und ihren Salzen ganz erhebliche antiseptische Eigenschaften zukommen. Danach wirken die Cersalze (und auch die Thorium- und Zirconsalze) nur in den verhältnissmässig geringen Verdünnungen von 1 : 200 bis 1 : 500 stark, und von 1 : 500 bis 1 : 10000 nur schwach antiseptisch, wogegen die Salze der anderen Metalle derselben Gruppe, des Lanthans, Didyms, Yttriums, Erbiums und Ytterbiums in den bedeutend stärkeren Verdünnungen von 1 : 500 bis 1 : 2000 stark und von 1 : 2000 bis 1 : 10000 noch immer, wenn auch schwach, antiseptisch wirken. Es empfiehlt sich desshalb nach Drossbach die Anwendung der Salze, speciell der leicht löslichen Chloride, Sulfate und Nitrate des Lanthans, Didyms, Yttriums, Erbiums und Ytterbiums zu Desinfections- und Conservirungszwecken. Da die in der Praxis gewonnenen Salze zumeist Cerium und auch die Didymsalze meist Spuren von Lanthan und umgekehrt enthalten, ist es mit Rücksicht auf die Billigkeit des Verfahrens nicht angebracht, eine völlige Trennung der Elemente zu bewirken. Die genannten Salze sind fast ungiftig

1) Zeitschr. f. anal. Chem. 1898, 5. 2) Techn. Rundsch. 1897, 52.

und sollen Verwendung finden sowohl zur Sterilisation von fäulnissfähigen organischen Substanzen, Fabrikabwässern, Abfällen der Leim- und Lederfabrikation und der Färbereien, zum Desinficiren der Aborte, Ställe u. dergl., als auch zur Conservirung von Holz (Schwellen), Häuten, Leder, Leim, Pack- und Dichtungsmitteln, Säcken, Wolle, Haaren, Papier, sowie allen fäulnissfähigen Substanzen. Die Verwendung ist ganz gleich derjenigen der bisher für den gleichen Zweck verwendeten Chemikalien.

Beitrag zur Kenntniss einiger seltener Erden von Ludwig Haber[1]).

Eisen.

Ueber den gegenwärtigen Stand der titrimetrischen Eisenbestimmung von C. Meinecke[2]).

Wie schon von Seubert in Vorschlag gebracht worden war, bei der *jodometrischen Eisenbestimmung* im Ferrum pulveratum auf 0,1 g Fe mindestens 2 bis 2,5 g Kaliumjodid anzuwenden, so gelangte auch neuerdings G. Breustedt[3]) auf Grund eingehender Versuche zu dem gleichen Ergebnisse und fordert ausserdem, dass die Reduction des Eisenoxydsalzes im Dunkeln zu geschehen habe. Er hält deshalb folgende abgeänderte Fassung des betreffenden Absatzes im Nachtrage zum D. A.-B. III für die richtige: 1 g Eisenpulver werden im 100 cc-Kölbchen in 50 cc verd. Schwefelsäure gelöst, mit einer Lösung von 0,25 g Kaliumpermanganat in 25 cc Wasser oxydirt, bis schwache Rosafärbung eingetreten sein wird. Ist nach einigem Stehen die Rosafärbung verschwunden, so wird bis zur Marke aufgefüllt, gemischt und durch ein trockenes Filter filtrirt. 10 cc des Filtrates werden alsdann in einem mit gut eingeschliffenem Stöpsel versehenem Pulverglase von ca. 100 cc Rauminhalt mit 2,5 g Jodkalium versetzt, 1 Stunde lang in der Dunkelheit bei gewöhnlicher Temperatur zur Seite gestellt und dann das ausgeschiedene Jod nach Zusatz von Stärkelösung mit $^1/_{10}$-Normal-Thiosulfatlösung gemessen. Es sollen mindestens 17,5 cc verbraucht werden. Dem Vorstehenden wäre auch die Eisenbestimmung im Ferrum reductum und Ferrum carbonicum saccharatum anzupassen.

Ferrum reductum. Das E. Schmidt'sche Prüfungsverfahren[4]) hat Dietze[5]) in folgender Weise etwas vereinfacht: „2 g Jod und 1 g Kaliumjodid werden in einem Kölbchen von 100 cc Inhalt mit 5 cc Wasser übergossen und 0,4 g fein zerriebenes Ferrum reduct. zugesetzt. Unter bisweiligem Umschwenken lässt man das mit einem Uhrglase bedeckte Kölbchen 5 bis 10 Minuten stehen, füllt dann bis zur Marke mit Wasser auf, lässt absitzen und titrirt 25 cc der Flüssigkeit mit $^1/_{10}$-Normal-Thiosulfatlösung,

---

1) Chem. Ztg. 1898, Rep. 66; Pharm. Centralh. 1898, 316.
2) Zeitschr. f. öffentl. Chem. 1898, 433; Pharm. Centralh. 1898, 707.
3) Apoth.-Ztg. 1898, 520. 4) d. Ber. 1897, 334.
5) Südd. Apoth.-Ztg. 1898, 229.

von welcher zur Entfärbung höchstens 7,3 cc verbraucht werden dürfen und welche einem Mindestgehalte von 89 % Fe entsprechen".

Für die Darstellung des *löslichen Eisenphosphates* giebt W. A. Pluckner[1]) folgende Vorschrift; Ferri sulfurici (oxydfreie Krystalle) 156 g, Acidi sulfurici 20 g, Kalii chlorici 12 g, Liquoris Ammonii caustici 340 g, Acidi citrici 120 g, Natrii phosphorici crystallisati 200 g, Aqae qu. s. Die Schwefelsäure wird mit 240 cc Wasser in einem Glas- oder Porzellangefäss gemischt, das Eisensulfat zugesetzt, gelinde bis zur völligen Lösung erwärmt, dann das Kaliumchlorat zugefügt und $^1/_2$ Stunde oder so lange erwärm, bis ein Tropfen der Lösung mit Kaliumferricyanid keine grüne oder blaue Färbung giebt. Diese Lösung wird allmählich und unter beständigem Umrühren dem Ammoniak zugesetzt, sodann werden 4000 cc heisses Wasser hinzugegeben, absetzen gelassen und klar abgegossen oder mit einem Heber abgezogen. Zu dem Bodensatz giesst man nochmals 2000 cc heisses Wasser, decanthirt, wiederholt das Auswaschen sechsmal und lässt schliesslich über Nacht absetzen. Den möglichst gut vom überstehenden Wasser befreiten Bodensatz versetzt man mit der Citronensäure und dem Natriumphosphat, erwärmt bis Lösung erfolgt ist, dampft im Wasserbade bei höchstens 60° bis zum Gewichte von 500 g ab und trocknet das auf Glasplatten ausgestrichene Präparat.

Für die Bestimmung des metallischen Eisens im *Ferrum sulfuric. sicc.* verfährt man nach Dietze[2]) wie folgt: 1 g getrocknetes Ferrosulfat wird unter gelindem Erwärmen in 10 cc Salzsäure gelöst und die Lösung nach dem Erkalten auf 100 cc aufgefüllt. Davon werden 20 cc abgemessen, mit 40 cc Kaliumpermanganatlösung und darauf nöthigenfalls mit einigen Kubikcentimetern einer Oxalsäurelösung bis zur Farblosigkeit versetzt. Nach nunmehrigem Zusatz von 1 g Jodkalium und einstündigem Stehen wird mit $^1/_{10}$ Thiosulfatlösung titrirt, von welcher 10,8 bis 11,2 cc verbraucht werden müssen, entsprechend 30,24 bis 31,36 % metallischem Eisen.

Mangan.

Colorimetrische Bestimmung von Mangan in Pflanzen und Pflanzenböden von P. Pichard[3]).

Ueber die Verwendung des Permanganats in der Maassanalyse. Nach einem Vortrag von Felgenauer[4]).

Wolfram.

Zur Darstellung reiner Phosphorwolframsäure, eines Präparates, welches bei der Darstellung und Abscheidung organischer Basen aus pflanzlichen und thierischen Objekten bekanntlich oft

1) Bullet. of Pharm. 1897, 449. 2) Südd. Apoth.-Ztg. 1898, 50.
3) Chem. Ztg. 1898, 162. 4) Pharm. Ztg. 1898, No. 90.

sehr werthvolle Dienste leistet, gab Winterstein[1]) eine praktische Vorschrift.

Uran.

Zur Darstellung von Uranammoniumfluorid, über dessen Anwendung zur Anfertigung phosphorescirender Schirme für Röntgen-Versuche bereits berichtet worden[2]), giebt Kolle[3]) folgendes Verfahren an: 2 Th. Urannitrat werden in 8 Th. kochenden Wassers gelöst, 1 Th. Ammoniumfluorid zugesetzt und einige Minuten gekocht. Die aus der filtrirten Lösung beim Abkühlen sich ausscheidenden oktaëdrischen Krystalle werden mehrmals mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet, mit Collodium oder Gelatinelösung gemischt und diese Mischungen auf die Papierschirme gestrichen. Die Güte des Schirmes hängt von der vollkommenen Ausbildung der Krystalle ab.

Vanadium.

Ueber therapeutisch verwerthbare Eigenschaften der Vanadiumverbindungen von Laran[4]).

Zink.

Die Einwirkung von Zinkhydroxyd bezw. Cadmiumhydroxyd auf schwefelsaures Ammon studirten J. Troeger und E. Ewers[5]) angeregt durch die Beobachtung, dass in sauren Cadmiumsulfatlösungen auf Zusatz von Ammoniak eine Fällung nicht entstand. Um zu ermitteln, ob hier eine Doppelsalzbildung statthat, wurde zunächst Zinkhydroxyd in Ammoniumsulfatlösung im Ueberschuss eingetragen, worauf man die filtrirte Lösung einengte. Es entstanden hierbei Krystalle, die sich als ein Doppelsalz der Formel $Zn(SO_4)_2(NH_4)_2 + 6H_2O$ erwiesen. Auf dieselbe Weise gelang es auch, ein Cadmium-Doppelsalz von genau analoger Formel in gut ausgebildeten Krystallen zu erhalten.

Zur Erklärung der zahlreichen Formeln, welche für die verschiedenen *Zinkcarbonate* aufgestellt worden sind, hat Kraut[6]) folgende Theorie aufgestellt. Nach seinen Untersuchungen muss man bei der Entstehung von Zinkcarbonat 2 Fälle unterscheiden. 1. Einwirkung der Lösung eines Alkalicarbonates oder Alkalibicarbonates im Ueberschuss auf eine Lösung von Zinksulfat. Die Alkalicarbonate geben unter Freiwerden von Kohlensäure das basische Zinkcarbonat ($5ZnO$, $2CO_2$, $4H_2O$, während mit Alkalibicarbonat das neutrale krystallisirte Zinkcarbonat ($ZnCO_3$, H_2O) entsteht. Nach Ansicht des Verfassers lassen sich die von Boussingault, Wackenroder, H. Rose und A. Rose beschriebenen Zinkcarbonate als Mischungen dieser beiden Verbindungen auffassen. 2. Lässt man umgekehrt Zinksulfat im

1) Chem. Ztg. 1898. 2) d. Ber. 1896, 351. 3) Bayr. Ind. u. Gew.-Blatt. 4) Les nouv. Remèd. 1898, 130. 5) Arch. d. Pharm. 1897, No. 9. 6) Zeitschr. f. anorg. Chemie 1898, 1.

Ueberschuss auf ein Carbonat oder Bicarbonat einwirken, so entsteht fast nur basisches Zinkcarbonat neben geringen Mengen der neutralen Verbindung. Durch ein längere Zeit andauerndes Kochen mit überschüssigem kohlensauren Alkali wird ausschliesslich das basische Salz gebildet, welches sich langsam zersetzt, so dass der Niederschlag schliesslich nur aus Zinkoxyd besteht.

Blei.

Minium. H. Forestier[1]) hat der bisber gebräuchlichen Prüfungsmethode folgende Fassung gegeben: 10 g Mennige werden im Kölbchen mit 10 g in 50 bis 60 cc siedendem Wasser gelöster Saccharose und 10 cc Salpetersäure (1,33) bis zum völligen Verschwinden der rothen Farbe geschüttelt und in ein tarirtes Filter gegossen; beträchtliche Verunreinigungen bedingen ein viertelstündiges Erhitzen des Gemisches. Für die quantitative Bestimmung des Bleiperoxydes empfiehlt Verf. an Stelle der Salpetersäure, welche geringe Mengen des aus der Mennige abgeschiedenen Peroxydes löst, die Essigsäure:

$$Pb_3O_4 + 4C_2H_4O_2 = PbO_2 + 2Pb(C_2H_3O_2)_2 + 2H_2O$$

und zwar soll 1 g Mennige mit 10 cc Essigsäure (80 %ig.) und 20 cc Wasser auf dem Wasserbade $1/_2$ Stunde lang erwärmt und das rückständige Bleiperoxyd direct gewogen oder mittelst Jod titrirt werden.

Ein von C. Reichard[2]) angegebenes Verfahren zur *maassanalytischen Bestimmung des Bleisuperoxydes* beruht darauf, dass sich letzteres in einer concentrirten Lösung von arseniger Säure in Natronlauge bei Siedehitze löst, wobei die Reaction im Sinne der Gleichung $2PbO_2 + As_2O_3 = 2PbO + As_2O_5$ verläuft. Man vertheilt eine gewogene Menge des möglichst fein gepulverten und gebeutelten Superoxyds in etwas Wasser, versetzt mit einer überschüssigen Lösung von arseniger Säure in starker Natronlauge (1 cc der Lösung soll 0,01 g As_2O_3 enthalten) und kocht unter Zusatz von möglichst starker Natronlauge, bis das Superoxyd sich gelöst hat. Die farblose oder schwach gelbliche Lösung wird mit Wasser verdünnt, mit Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt und direct mit Kaliumpermanganat titrirt. Will man die unoxydirt gebliebene arsenige Säure mittelst Jodlösungen bestimmen, so filtrirt man nach der Neutralisation und Zusatz von doppeltkohlensaurem Natrium heiss und titrirt nach dem Erkalten unter Zusatz von Stärkelösung.

Darstellung von Bleiweiss. Das bekannte Verfahren zur Herstellung von Bleiweiss, Fällung von basischer Bleiacetatlösung mittelst Kohlensäure, ist nach C. T. Sanderson (D. R.-P. No. 97107) dahin abgeändert, dass bei der Operation in folgender Weise verfahren wird: Nach Fällung der basischen Bleiacetat-

1) Zeitschr. f. angew. Chemie 1898, 176. 2) Chem. Ztg. 1898, 744.

lösung mit Kohlensäure wird die neutrale Bleiacetatlösung vom basisch kohlensauren Blei getrennt, letzteres in demselben Gefäss mit neuen Mengen basischer Bleiacetatlösung zusammengebracht, wieder mit Kohlensäure gefällt und dieselbe Operation mehrere Male wiederholt. Hierdurch soll ein Bleiweiss von möglichst hoher Dichte erhalten werden.

Die *Darstellung von Cerussa* auf elektrolytischem Wege geschieht nach Riban[1]) auf folgende, scheinbar sehr einfache Weise: Verschiedene grosse Bottiche aus Steingut werden mit Soda und Natriumchloratlösung angefüllt und paarweis verbundene Bleiplatten hineingehängt, so dass das Ganze etwa der Einrichtung eines Akkumulators ähnlich sieht. Wenn nun ein elektrischer Strom durch die Platten geleitet wird, so bildet sich wahrscheinlich an der Anode chlorsaures Blei und im weiteren Verlauf des Processes durch die Einwirkung der Alkalicarbonatlösung Bleihydrocarbonat (Cerussa), während sich an der Kathode Natriumhydrat ansammeln würde, wenn die Flüssigkeiten nicht durch oscillirende hölzerne Stäbchen in Bewegung gehalten und immer und immer wieder gemischt werden würden. Diese Stäbchen klopfen auch das Bleiweis von den Platten, welches dann gesammelt und von der anhaftenden Flüssigkeit durch Filterpressen befreit wird. Durch die zurückbleibende Flüssigkeit leitet man einen CO_2-Strom, wodurch man wieder die ursprüngliche Lösung von Carbonat und Chlorat erhält. Auch die während des Processes vorher entweichende Kohlensäure wird aufgefangen und zur Regenerirung der Laugen wieder verwerthet.

Bezüglich der Prüfung von Bleiweiss machte Hamberger[2]) darauf aufmerksam, dass viele Bleiweisssorten des Handels verhältnissmässig grosse Mengen an Calciumcarbonat als Verfälschung enthalten.

Kupfer.

Ueber die Einwirkung des Kupfers auf den thierischen Organismus. Zu dieser vielbesprochenen Frage lieferten Baum und Seeliger[3]) einen neuen Beitrag.

Quecksilber.

Hyrgolum, von Lottermoser[4]) zuerst dargestellt, ist Quecksilbermetall in einem neuen allotropen Zustande. Während das Quecksilber bis vor Kurzem nur in tropfbar flüssiger, in Wasser unlöslicher Form bekannt war, hat das Hyrgol folgende Eigenschaften: Fester Stoff von dunkler fast schwarzer Farbe, in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich, unlöslich in Alkohol und Aether. Das Handelsproduct lässt beim Lösen eine kleine Menge eines

1) Journ. d. Pharm. et Chim. 1898, 484.
2) Pharm. Ztg. 1898, No. 90. 3) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1898, 181.
4) Journ. pr. Chem. 57, 484.

ungelösten Rückstandes. Die wässerige Lösung ist neutral und frei von Aetzwirkung. Sie ist dunkel gefärbt; im durchfallenden Lichte durchsichtig, im auffallenden Lichte stark fluorescirend und deshalb undurchsichtig. Aus der wässerigen Lösung wird das Metall durch Säuren, Basen, ferner durch Salze der Schwermetalle und der Erdalkalien in unlöslichem Zustande gefällt. Die Alkalisalze und Ammoniumsalze solcher Säuren, welche lösliche Quecksilbersalze bilden, fällen das Metall aus der wässerigen Lösung als feinen schwarzen Niederschlag aus, welcher aber in Wasser wieder mit brauner Farbe löslich ist. Durch Zusatz von Eiweisslösung zur Lösung des Hyrgols wird die eben angegebene Fällung verhindert resp. verzögert. Setzt man reducirbare Metallchloride, z. B. Quecksilberchlorid zu Hyrgol-Lösung, so werden dieselben reducirt unter Bildung von Calomel. Führt man diese Reaction in verdünnter Lösung aus, so entsteht eine Lösung des in seiner gewöhnlichen Form unlöslichen Calomels.

Unguentum Hyrgoli ist eine dünne Salbe von schwärzlicher Farbe, welche sich leichter als die gewöhnliche graue Salbe in die Haut einreiben lässt. Nach Werler soll Unguentum Hyrgoli niemals Hautreizungen oder Mercurial-Ekzeme erzeugen. Vorzuziehen ist die 10 %ige Salbe. Man stellt dieselbe her, indem man 50 g Hyrgolum mit etwa 25 g destillirtem Wasser zusammenreibt und hierauf sehr innig mit 425 g irgend einer Salbengrundlage, sei es Mollin, sei es mit 20 % Vaselin versetztes Lanolin, oder mit 10 % Wachs versetztes Schweinefett, anreibt. Selbstverständlich kann man die Salbe auch noch mit den üblichen Geruchscorrigentien, z. B. Aether benzoatus, parfümiren. Die Ebel'sche Apotheke in Berlin hat sich für Unguentum Hyrgoli das Wort „Mercurcolloid" als Waarenzeichen schützen lassen[1]).

Zur Untersuchung des Hyrgols; von M. Hoehnel[2]). Bei den Lösungsversuchen löste sich das Hyrgol der Chem. Fabrik vorm. v. Heyden nur theilweise in Wasser auf. Nach dem Absetzen konnten in dem grauen Schlamme schon makroskopisch kleine Quecksilberkügelchen wahrgenommen werden. Die Menge des Bodensatzes, welcher durch alle Filter ging, war sehr beträchtlich und procentisch um so grösser, je concentrirter die Lösung war. Die Lösungen sind nur kurze Zeit haltbar, z. B. zersetzte sich eine 1 %ige Lösung innerhalb 10 Tagen vollständig — die oberste Schicht war farblos geworden. Das Hyrgol enthielt als wasserlösliche Verunreinigungen: Zinnsalz, Ammonsalz, gebundene Salpetersäure und Citronensäure, der Gehalt an metallischem Quecksilber schwankte zwischen 73 und 80 %. Es ergiebt sich nach vorstehenden Mittheilungen von selbst, dass ein derartig verunreinigtes, colloidales Quecksilber zu Einspritzungen unter die Haut untauglich ist, und dass dasselbe für den äusserlichen Gebrauch erst dann verarbeitet werden kann, wenn die

1) Apoth.-Ztg. 1898, 777. 2) Pharm. Ztg. 1898, 868.

Fabrik einen bestimmten Quecksilbergehalt garantirt und die Verunreinigungen sich als unschädlich erwiesen haben.

Ueber die *Einwirkung von Arsenwasserstoff und Quecksilberchlorid;* von A. Partheil und E. Amort [1]).

Ueber die Farbe von amorphem Quecksilberjodür; von Maurice François [2]).

Silber.

Lösliches metallisches Silber als Heilmittel; von B. Credé [3]).

Die Verarbeitung von Silberrückständen zu reinem Silber geschieht nach Pfeiffer [4]) aus dem Silberchlorid, welches man durch Umlösen alter Abfälle in starkem Ammoniak, Abdestilliren des Ueberschusses, Ausfällen mit Salzsäure und Auswaschen mit heissem Wasser vorher gereinigt hat, auf folgende Weise: Das über Watte filtrirte Chlorsilber wird, noch nass, in eine Thonzelle gebracht und darin mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Man stellt jetzt die Zelle in ein Batterieglas, in welchem sich dünne Schwefelsäure und eine amalgamirte Zinkplatte als Anode befindet. Diese letztere verbindet man durch einen Platindraht mit einem Platinbleche, das man nun als Kathode in die Chlorsilberfüllung der Thonzelle einsenkt. Man überlässt das so gebildete Element 1—2 Tage sich selbst, in welcher Zeit eine galvanische Reduction des Chlorids zu metallischem Silber vor sich geht. Man hat das grau aussehende, speckige Silberpulver nur noch mit destillirtem Wasser zu spülen, um es zur Herstellung von reinem Silbernitrat lösen zu können.

Löslichkeit von Silberchlorid. Die bei quantitativen Arbeiten störende Eigenschaft des Silberchlorides, in conc. Calcium- oder Magnesiumchloridlösung mehr oder weniger löslich zu sein, hat C. H. Hahn [5]) näher geprüft, indem er sich eine bei 0° C. gesättigte Calciumchloridlösung, die 47,53 g Calciumchlorid in 100 cc Lösung enthielt, bereitete und diese Lösung mit Silberchlorid sättigte; er fand im Liter dieser Lösung bei 0° 2,134—2,605 g, über 0° 3,566 g, bei 100° 6,134 g Silber. Concentrirte Magnesiumchloridlösung vermag noch grössere Mengen Silberchlorid aufzunehmen.

Gold.

Ueber lösliches metallisches Gold; von Zsigmondy [6]).

Zur *quantitativen Bestimmung des Goldes und Silbers* benutzten L. Vanino [7]) und Treuber [8]) den Formaldehyd. Man

1) Ber. d. Deutsch. chem. Ges. 1898, 594; Apoth.-Ztg. 1898, 490.
2) Journ. de Pharm. et de Chim. (6) 6, 529; Apoth.-Ztg 1898, No. 23.
3) Klin. therapeut. Wochenschr. 1898, S. 458. 4) Chem.-Ztg. 1898, No. 76. 5) ebenda, Rep. 125. 6) Ztschr. für Elektrochem. 1897/98, S. 546; Pharm. Centralh. 1898, 489. 7) Pharm. Ztg. 1898, S. 488.
8) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1763.

fügt zu der Goldchloridlösung käufliches Formalin und einige Tropfen Natronlauge und erwärmt wenige Minuten auf dem Wasserbade. Das gefällte Gold wird nach dem Absitzen abfiltrirt und das Filtrat zur Sicherheit nochmals mit Formalin und Alkali erwärmt. Tritt keine Fällung mehr ein, so wird das auf dem Filter gesammelte Gold sorgfältig mit Wasser und mit Alkohol gewaschen und bei 180° getrocknet oder durch vorsichtiges Glühen im Porzellantiegel in metallisches Gold umgewandelt. Auch der Silbergehalt einer Flüssigkeit kann ebenso elegant auf diese Weise ermittelt werden. Bei diesen Bestimmungen muss das Silber stets mit absolutem Alkohol nachgewaschen werden, um das hartnäckig anhaftende Wasser zu entfernen. Wie Vanino weiter findet, lässt sich auch das unlösliche Chlorsilber mittelst Formaldehyd und Natronlauge quantitativ in elementares Silber umwandeln, eine Reaction, die sich zweifelsohne zur bequemen *Verarbeitung der Silberrückstände im Laboratorium* und vielleicht auch in der Technik zur *Reindarstellung von Feinsilber* aus dem gereinigten Chlorsilber verwerthen lässt.

Platin.

Auf einen für die Verwendung von *Platingeräthen* in Laboratorien bemerkenswerthen Umstand hat G. Méker[1]) aufmerksam gemacht. Derselbe constatirte, dass das Platin von manchen Salzgemischen stark angegriffen wird, deren einzelne Componenten auf das Metall ohne Wirkung sind. Beispielsweise wird Platin von geschmolzenem Ammoniumsulfat nicht und von Alkalibromiden und -Chloriden bei 250—350° nur sehr wenig angegriffen, während Gemische dieser Salze sehr schnell einwirken. So wird beim Erhitzen von Ammoniumsulfat und Bromkalium in einer Platinschale die Oberfläche derselben roth unter Bildung von Ammoniumbromplatinat.

Aufarbeitung von Platinrückständen; K. Petrlik[2]). I. Die in alkoholische Lösung übergeführten Platinreste werden mit Kaliumchlorid gefällt. 100 Th. des gefällten Kaliumplatinchlorides kocht man mit 150 Th. Natriumcarbonat und 1000 Th. Wasser, unter Zugabe von 12 Th. Glykose, ungefähr 5 Minuten lang und sammelt auf einem Filter. II. Kaliumplatinchlorid wird getrocknet und in einer Platinschale, unter gleichzeitigem Darüberleiten von Leuchtgas, geglüht. Der Schaleninhalt wird zerrieben und nochmals in voriger Weise behandelt. Das in beiden Fällen erhaltene Platin wird gut gewaschen und getrocknet. Aus solchem Platin hergestellte Chloridlösung soll vor dem Gebrauche erst einen Monat dem Lichte ausgesetzt werden.

1) Compt. rend. 1897, 125. 1029; Chem. Centralb. 1898, 438.
2) Chem.-Ztg. 1898, Rep. 125.

3. Organische Verbindungen.

1. *Methanderivate.*

a. Kohlenwasserstoffe und zugehörige Verbindungen.

O. Aschan [1]) berichtet über das Vorkommen von *Diisopropyl im Petroleumäther von Baku.* Das Diisopropyl oder Tetramethyläthan $(CH_3)_2CH.CH(CH_3)_2$, welches bisher ausschliesslich synthetisch dargestellt wurde, erhielt Verf. aus den bis 70° siedenden Antheilen des russischen Petroleums von Baku. Es siedet bei 58° und hat bei 17,5° 0,668 spec. Gewicht. Derselbe Forscher isolirte Methylpentamethylen aus kaukasischem Petroleumäther. Die Verbindung $\begin{matrix}CH_2.CH_2\\CH_2.CH_2\end{matrix}\!\!>CH.CH_3$ ist in den gegen 70° siedenden Antheilen der kaukasischen Naphtha enthalten.

Paraffinum liquidum. Entgegen der bisherigen Annahme, dass Paraffinöle optisch inactiv seien, konnte P. Soltsien [2]) an denselben eine deutliche Rechtsdrehung wahrnehmen, die mit wachsendem spec. Gewichte ansteigt. Das flüssige Paraffin D. A.-B. III zeigte eine Drehung von + 3° 23′ im 200 mm-Rohr. Durch Specialreactionen (z. B. mit rauchender Salpetersäure) war vorher die Abwesenheit von Harzölen, die auch rechts drehen, festgestellt worden, Paraffinöle würden demnach durch ihre Rechtsdrehung in optisch inactiven Oelen nachweisbar sein.

Ferner berichtete Soltsien [3]), dass von zwei Proben Vaselinöl aus einer Naphtha von Romany (Baku), die ihm A. Shukoff in St. Petersburg zur Prüfung übersandte, die eine, ein gelbliches Oel mit blauer Fluorescenz, welches bei 15° C. ein spec. Gew. von 0,8675 hatte, bei 20 mm Rohrlänge + 1° 1′ Drehung zeigte, während die zweite Probe 1° 6′ im gleichen Rohre drehte. Letztere war weiss, mit bläulicher Fluorescenz und einem spec. Gew. von 0,862 bei 15° C.

Die Bestimmung des Erstarrungspunktes von Paraffinen des Handels. Ein Becherglas von ca. 12 cm Höhe und 8 cm Durchmesser, dessen Boden abgesprengt ist, trägt auf seiner Wandung eine Holzplatte oder Pappscheibe mit einer centralen Oeffnung, durch welche ein Becherglas von ca. 5 cm Durchmesser und 8 cm Höhe so geführt werden kann, dass es mit seinem Rande auf der Platte ruht. Man füllt nun nach R. Kissling [4]) ca. 50 g des erforderlichen Falls vorher durch Decanthation oder Filtration geklärten Paraffins ein, setzt das so beschickte Bechergläschen in einem Wasserbade kurze Zeit einer Temperatur aus, die um ca. 10° höher liegt, als der Erstarrungspunkt des Paraffins,

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1898, 13. 180. 185.
2) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1898, 223. 3) ebenda, S. 464.
4) Chem.-Ztg 1898, S. 209.

und hängt es dann in die Oeffnung der Platte des grösseren Becherglases. Mittelst eines Stabthermometers, dessen Quecksilbergefäss relativ klein ist und dessen Scala zweckmässig von + 20 bis 80° C. reicht, wird dann das Paraffin so lange gerührt, bis sich in der Mitte des Bodens ein leiser Anflug festen Paraffins zeigt. Dass man diesen Punkt richtig erkannt hat, sieht man daran, dass sich unmittelbar danach der ganze Boden des Becherglases mit einer dünnen Paraffinhaut bedeckt, so dass man mit dem Thermometer darin Linien ziehen kann, und dass sich im nächsten Augenblick auch die Oberfläche des Paraffins mit einer Haut überzieht und fast gleichzeitig die ganze Paraffinflüssigkeit von Flocken erfüllt erscheint, während sie bis zum kritischen Punkt völlig klar blieb. Zur Erkennung des kritischen Punktes hat es sich als zweckdienlich erwiesen, den Boden des Bechergläschens nicht etwa von oben, sondern von der Seite zu beobachten, also durch die Glaswandungen. Bei Versuchen, die je viermal mit derselben Probe wiederholt wurden, zeigte es sich, dass Abweichungen von mehr als 0,1 kaum vorkommen. Die so gefundenen Erstarrungspunkte liegen um 0,5—0,8° niedriger, als die nach dem Verfahren des Vereins für Mineralöl-Industrie bestimmten, und um 0,3—0,5° höher als diejenigen, welche man erhält, wenn man letzteres Verfahren anwendet, aber das Wassergefäss bedeckt hält. — Die Methode eignet sich in gleichem Maasse für Paraffinsorten jeder Art, für Paraffinmischungen, Ceresin, Stearin etc. Auch an Stelle des Finkener'schen Verfahrens zur Bestimmung des Erstarrungspunktes fester Fette kann die Methode mit Vortheil angewendet werden.

Prüfung von Vaselin. Wobbe [1]) schlägt zur Aufnahme in das D. A.-B. folgende Kriterien vor: Gelbes Vaselin schmilzt bei 38°, weisses bei 40—41° zu einer klaren, geschmack- und fast geruchlosen Flüssigkeit von geringer Fluorescenz. Geschmolzenes Vaselin mit dem doppelten Volumen heissen Wassers geschüttelt, darf an das Wasser keine Säure abgeben. 2 g Vaselin mit 3 cc Natronlauge (1,34 spec. Gew.) unter Erwärmen geschüttelt, sollen ein Filtrat ergeben, das nach dem Ansäuern mit Salzsäure auch nach dem Erkalten keine Ausscheidungen zeigt. Wenn gleiche Theile Vaselin und Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,5 (= 60 % H_2SO_4) erwärmt und geschüttelt werden, so soll nach längerer Zeit keine Farbenveränderung eintreten.

Untersuchungsresultate verschiedener Vaselinmarken; von Feodor Miehle [2]).

Entgegen den Angaben von v. d. Wielen [3]), dass *Borsäure in Vaselin löslich* sei bei einer Temperatur von 120°, hat F. Miehle [4]) festgestellt, dass ein nach der Vorschrift von v. d. Wielen hergestelltes Borvaselin überhaupt keine Borsänre enthielt

1) Apoth.-Ztg. 1898, 64. 2) ebenda, 830.
3) Nederl. Tijdschr. v. Pharm. en Chem. 4) Apoth.-Ztg. 1898, 768.

und dass letztere in Vaselin auch bei höherer Temperatur völlig unlöslich ist.

Auflösung von Jod in Mineralölen. Die in üblicher Weise hergestellten Auflösungen von Jod in schweren Mineralölen, mit oder ohne Zusatz von Fetten, Oelen und Oelsäure, besitzen keine therapeutische Wirksamkeit, weil in solchen Mixturen Jod nicht in freiem Zustande vorhanden, sondern chemisch gebunden ist. Nach den Angaben des Engl. Pat. No. 5256 werden wirksame, freies Jod enthaltende Oellösungen in folgender Weise erhalten: Zunächst werden die Oele mit Sauerstoffüberträgern wie Aetzalkalien in Mengen von 2—7 % vermischt; bei Temperaturen zwischen 100—200°, ev. auch unter Zusatz von 5—20 % Oelsäure, und fortwährendem Einleiten von gasförmigem Sauerstoff in das Oelgemenge, werden 2—5 % Jod allmählich eingetragen. Die so erhaltenen Jodlösungen enthalten letzteres in ungebundenem Zustande. H. H. Lake[1]).

Die Erdwachsindustrie in Galizien[2]).

Die Gefahren der Inhalation von Acetylengas; von Th. Oliver[3]).

Ueber Chloroform. Monographie von G. Arends[4]).

Chloroformium. Nach Beobachtungen von Arzberger[5]) kommen jetzt Chloroformmarken im Handel vor, welche Buttersäureester enthalten, die sich bereits durch den Geruch bemerkbar machen. Ferner bewirken diese Ester im Chloroform beim Abkühlen auf 11° C. eine „staubige" Trübung.

Nachweis von Wasser in Chloroform und Aether. Versetzt man eine Lösung von 1 g Bleinitrat in 10 cc Wasser mit einer gesättigten Kaliumjodidlösung, bis der entstehende Niederschlag sich eben wieder löst, und lässt einige Minuten stehen, so fällt nach Beobachtungen von J. C. Huxley Brooks ein reichlicher Niederschlag des Doppeljodides $PbJ_2 . 2KJ$ aus. Man giesst die überstehende Lösung schnell ab und schüttelt den Niederschlag mit 10 cc absolutem Alkohol, wodurch das überschüssige Kaliumjodid gelöst wird und das in Alkohol unlösliche Doppelsalz in Form weisser, seideglänzender, spitzer Krystalle zurückbleibt. Die Substanz muss über Calciumchlorid aufbewahrt werden, da sie äusserst hygroskopisch ist und sich an der Luft unter Wasseranziehung gelb färbt. Sie stellt demnach ein sehr empfindliches Reagens auf Wasser dar und ermöglicht, dasselbe noch in den minimalsten Spuren im Chloroform und Aether nachzuweisen, wenn wasserfreies Kupfersulfat längst versagt (vgl. S. 241).

Die *Einwirkung von wässerigem Alkali auf Chloroform* ist der Gegenstand einer Arbeit von J. Thiele und Fr. Dent[6]). Die Genannten bestätigen die bereits von Geuther gemachte Beobachtung, dass das Chloroform mit Alkalien merkliche Mengen

1) Ztschr. f. angew. Chem. 1898, S. 444; vgl. d. Ztg. S. 323.
2) Apoth-Ztg. 1898, 168. 3) Durch klin.-ther. Wochschr. 1898, S. 984. 4) Pharm. Ztg. 1898, 542. 554. 5) Pharm. Post 1898, 588.
6) Liebig's Ann. der Chemie 302. 273.

Kohlenoxyd liefert und constatiren, dass man bequem 50—100 cc chemisch reines Kohlenoxyd erhält, wenn man ein Ozotometer mit warmer 40 %iger Kalilösung füllt, einige Tropfen Chloroform zusetzt und dann schüttelt. Die bekanntlich beim Behandeln von Chloroform mit alkoholischem Kali auftretende Ameisensäure dürfte erst secundär durch Zusammenwirken des zunächst gebildeten Kohlenoxyds und Kalis entstehen, womit in Einklang steht, dass sich um so mehr Ameisensäure bildet, je höher die Temperatur ist.

Giftige Wirkung der Dünste, die durch Zersetzung des Chloroforms bei Gaslicht entstehen; von Lorentz [1]).

Ueber die Art der Bildung von Zersetzungsproducten des Chloroforms bei Gaslicht; von Schumburg [2]).

Die elektrolytische Darstellung von Jodoform (vgl. d. Ber. 1897, S. 357) ist durch Foerster und Meves [3]) weiter vervollkommnet worden. Der wesentliche Unterschied ihrer Versuchsanordnung gegenüber derjenigen von Elbs und Herz besteht darin, dass sie von der Anwendung einer die Anode vom Kathodenraum abschliessenden Thonzelle ganz absehen und nur die Kathoden mit Pergamentpapier umhüllen. Unterbleibt diese Vorsichtsmaassregel, so dringen nicht unerhebliche Antheile des an der Anode freiwerdenden Jods nach der Kathode und setzen sich mit dem hier entstandenen Kalihydrat um, ehe sie Zeit und Gelegenheit gefunden haben, an der Bildung von Jodoform theilzunehmen. Eine Reduction des letzteren an der Kathode dürfte, wenn sie überhaupt eintritt, nur in sehr untergeordnetem Maasse stattfinden.

Krystallform von Jodoform. Gewöhnlich krystallisirt Jodoform bekanntlich in hexagonalen Blättchen, sechsstrahligen Sternen und in Form von Schneekrystallen. J. de Groot [4]) beobachtete die Bildung von Jodoform in feinen Nadeln, die oft federförmig angeordnet sind, wenn der das Jodoform liefernde Stoff in sehr geringer Menge zugegen war.

Aus einer Lösung in Aceton konnte W. J. Pope [5]) das Jodoform in sechsseitigen, dem hexagonalen Systeme angehörigen Tafeln krystallisirt erhalten.

Ueber die Zersetzungen des Jodoforms in Lösungen; von J. Bougault [6]). Nach den bisherigen Arbeiten über diesen Gegenstand nimmt man an, dass das Licht die Ursache für die Zersetzung des Jodoforms in seinen Lösungen ist. Wie Verf. jedoch zeigen konnte, ist eine Zersetzung des Jodoforms ohne Sauerstoff nicht möglich. Bringt man z. B. in eine 100 g-Flasche 2 g Jodoform, 30 g Aether und 30 g einer 1 %igen Natriumhyposulfitlösung, verschliesst hermetisch und setzt dem directen Sonnen-

1) Ztschr. f. Med.-Beamte 1898, 3, 65. 2) Hygien. Rundsch. 1898, S. 920. 3) Ztschr. f. angew. Chem. 1898, No. 2. 4) Pharm. Weekbl. 1898, 35. No. 31. 5) Chem.-Ztg. 1898, 1036. 6) Journ. de Pharm. et de Chim. 1898, S. 218.

lichte aus, so tritt sehr schnell eine theilweise Zersetzung des Jodoforms ein; schüttelt man um, so wird das Jod absorbirt. Dieses kann man eine Zeit lang wiederholen, bis sich die Luft in der Flasche vermindert hat, der ganze Sauerstoff absorbirt worden ist. Die ätherische Jodoformlösung färbt sich dann nur noch braun, wird durch das Licht nicht weiter zersetzt. Man kann dieselbe Monate hindurch aufbewahren, ohne eine weitere Zersetzung zu beobachten. Sobald man aber die Flasche öffnet, und der Sauerstoff der Luft wieder hinzukommt, beginnt die Zersetzung von neuem. Natürlich kann man bei diesem Versuch das Natriumthiosulfat auch durch andere jodaufnehmende Mittel ersetzen, z. B. Quecksilber oder Silberpulver. Bringt man in einen Kolben mit langem, oben engem, knieförmig umgebogenem Halse Aether, Jodoform und ein kleines Kügelchen Quecksilber und schmilzt zu, so zersetzt sich die Jodoformlösung so lange, als noch Sauerstoff vorhanden ist. Sobald dieser absorbirt ist, tritt eine weitere Zersetzung auch dann nicht mehr ein, wenn man das Quecksilber sammt dem entstandenen Jodquecksilber in den knieförmigen gebogenen Hals bringt, so dass die ätherische Jodoformlösung frei von Beimengungen ist, die etwa Jod aufnehmen könnten. Die Zersetzung der ätherischen Jodoformlösungen beruht also auf einer Oxydation, hierbei bildet sich Ameisensäure. Verf. fand letztere beim Schütteln zersetzter Jodoformlösungen, die durch Quecksilber vom Jod befreit worden waren, mit Wasser. Letzteres enthielt danach nicht unerhebliche Mengen Ameisensäure.

Eine Methode zum Nachweis von Jodoform in wässeriger Suspension, welche auf der zersetzenden Wirkung von rauchender Salpetersäure auf Jodoform beruht, hat v. Stubenrauch ausgearbeitet [1]).

Zur Bestimmung des Jodoforms giebt man nach Meillère [2]) das Jodoform in ein Kölbchen oder verdampft in einem solchen die Jodoformlösung zur Trockne und fügt dann 25 cc Cl-freie Salpetersäure und Silbernitrat in schwachem Ueberschuss hinzu (1,7 g auf 1 g Jodoform). Man verbindet den Apparat mit einem Liebig'schen Kugelapparat, der einige Cubikcentimeter Silberlösung enthält, und erhitzt nun den Kolben gelinde 10 Minuten, vermeidet aber das Sieden der Salpetersäure. Alsdann steigert man die Temperatur zur Beendigung der Zersetzung. Bei gut geleiteter Zersetzung erscheint die Silbernitratlösung im Schutzrohr nicht getrübt, anderenfalls ist dieselbe mit der Hauptlösung zu vereinigen. Wenn sich keine nitrosen Dämpfe mehr zeigen, verdünnt man mit Wasser auf 150 cc, erhitzt bis zur Klärung der Flüssigkeit über dem Jodsilberniederschlag und sammelt letzteren auf einem gewogenen Filter, wäscht aus und trocknet bei 100°. Statt der berechneten 1,789 g AgJ wurden hierbei

2) Ztschr. f. Unters. der Nahr. u. Gen.-Mittel 1898, No. 11; d. Pharm. Ztg. 1898, No. 92. 2) Chem. Centralbl. 1898, II 140.

aus 1 gr Jodoform erhalten: 1,782 und 1,785 AgJ. — Andere J-haltige organische Körper lassen sich nach diesem Verfahren nicht analysiren. Man vermeide übrigens, CHJ_3 mit trocknem $AgNO_3$ zusammenzubringen, da dann Verpuffung eintritt. Die Gegenwart von HNO_3 verhindert dies vollständig.

Darstellung von Additionsproducten aus Jodoform und quaternären Schwefelbasen oder deren Salzen. D. R.-P. No. 97 207 von Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Das Jodoform ist befähigt, mit quaternären Schwefelverbindungen, insbesondere mit Sulfoniumbasen und deren Salzen unter Bildung von Additionsproducten zu reagiren, die vermöge ihres gleichzeitigen Gehaltes an Schwefel und Jodoform von therapeutischer Bedeutung sind Das Jodoform tritt in der Weise in Reaction, dass sich stets ein Molekül Jodoform an ein quaternäres Schwefelatom anlagert. Die genannten quaternären Schwefelverbindungen entstehen durch Einwirkung von Halogenalkylen auf Sulfide, Disulfide und verwandte Verbindungen (wie z. B. Merkaptole). Die Additionsproducte gewinnt man mit Leichtigkeit, wenn man die Componenten unter Zusatz geringer Mengen eines Lösungsmittels mit einander verreibt oder ihre Lösungen mit einander vermischt; man kann auch das Jodoform mit oder ohne Zuhülfenahme eines Lösungsmittels mit den Sulfiden oder verwandten Schwefelverbindungen vermischen und Halogenalkyle in molekularem Verhältniss zusetzen. Die neuen Producte bilden sämmtlich hell- bis dunkelgelbe, gut krystallisirende Verbindungen, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln in der Kälte unlöslich, in heissem Alkohol löslich sind, durch kaltes Wasser nicht, durch heisses Wasser, Säuren und Alkalien allmählich in ihre Componenten zerlegt werden. Jodoform-Triäthylsulfoniumjodid, aus Jodoform und Triäthylsulfoniumjodid, gebildet, krystallisirt aus Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunct 142°, die nach Farbe und Aussehen dem Jodoform täuschend ähnlich sind. Die Jodoformverbindung des Jodäthyldiäthylsulfidmethans schmilzt bei 125°.

Tetrachlorkohlenstoff an Stelle von Benzin [1]. Als Ersatz für das feuergefährliche Benzin wird Tetrachlorkohlenstoff empfohlen. In seinen physikalischen Eigenschaften dem Benzin ähnlich, hat es vor letzterem für technische Zwecke den grossen Vortheil der Schwerbrennbarkeit voraus. Er kann zum Entfernen von Theer-, Stearin-, Wagenschmiereflecken, als Extractionsmittel, als sicheres Waschmittel für weisse und farbige Handschuhe angewandt werden. Mit Benzinseife verbindet sich Tetrachlorkohlenstoff sehr gut und durch zweckmässige Zusammenstellung beider Mittel wird eine ausgezeichnete Waschfähigket erzielt. Voraussichtlich wird der allgemeinen Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff zu Waschzwecken sein verhältnissmässig theurer Preis, der etwa viermal so hoch als für Benzin ist, vorläufig noch im Wege stehen.

1) Pharm. Ztg. 1898, 679.

Ueber das Aethylchlorid als Inhalationsanaestheticum von Brodtbeck [1]).

Folgendes Verfahren soll ein *geruchloses Ichthyolpräparat* geben [2]): Man mischt 200 Th. Ichthyolammonium mit 150 Th. destillirten Wassers und fügt 100 Th. Wasserstoffsuperoxydlösung (Hydrogen. medicinale 3 % = 10 Vol.-Proc.) hinzu. Dann lässt man die Mischung etwa 48 Stunden in der Kälte stehen, nach welcher Zeit dieselbe den charakteristischen Ichthyolgeruch verloren haben wird. Man dampft darauf das Gemisch wieder bis auf 200 Th. ein, wobei das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd und die nunmehr oxydirten riechenden Substanzen mit den Wasserdämpfen entweichen. Nöthigenfalls muss vorher mit Ammoniak neutralisirt werden. Dieses Verfahren stützt sich auf eine Beobachtung, welche Helmers bei der Oxydation von Ichthyol und ähnlichen Sulfonisirungsproducten machte. Es zeigte sich nämlich, dass grade die riechenden Bestandtheile derselben der Oxydation am leichtesten zugänglich sind, während erst bei länger ausgedehnter Oxydation eine tiefgreifendere Aenderung des Ichthyols Platz greift. Man darf also jedenfalls eben grade nur die nothwendigste Menge von H_2O_2 in Anwendung bringen und diese auch nur so lange einwirken lassen, bis der Geruch ziemlich verschwunden ist. Helmers hatte ursprünglich auf 200 Th. nur 50 Th. H_2O_2 (3 %) vorgeschrieben, doch zeigten Controlversuche, dass nur bei Anwendung von 100 Th. der Ichthyolgeruch zerstört werden kann.

Darstellung geschmackloser Ichthyolverbindungen. D. R.-P, No. 99124 von Otto Helmers in Hamburg. Die Ichthyol-Erdalkali- und Metallverbindungen, die durch Neutralisation der Sulfosäure des Ichthyols mit einem Erdalkali bezw. Metalloxyd oder deren Karbonaten erhalten werden können, besitzen, obgleich sie in Wasser unlöslich sind, einen ziemlich starken Geschmack, selbst nach dem sorgfältigsten Auswaschen mit Wasser. Es wurde gefunden, dass die den Geschmack verursachenden Substanzen durch Auswaschen der Salze mit Alkohol völlig entfernt werden können, da sie sich im Gegensatz zu den Ichthyolsalzen sehr leicht in Alkohol lösen. An Stelle von Alkohol kann auch Methylalkohol, Aether oder Essigäther verwendet werden. Die Salze lassen sich auch dadurch geschmacklos machen, dass man sie etwa 6 Stunden bis auf 130—140° erhitzt, was bei den in Wasser löslichen Ichthyol-Alkalisalzen nicht gelingt, die überdies auch durch das Erhitzen in beträchtlichem Maasse zersetzt werden. Wie die Ichthyolsalze verhalten sich auch die entsprechenden salzartigen Verbindungen von anderen durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Mineralöl und ähnliche Kohlenwasserstoffe gewonnenen sauren Substanzen, die sulfidartig gebundenen Schwefel enthalten.

---

1) Journ. f. Zahnheilkunde Apoth.-Ztg. 1898, No. 41.
2) Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. u. Chem. 1898, No. 46.

Desichthol von O. Helmers [1]). Bei der Anwendung des Ichthyols macht sich bekanntlich der hässliche Geruch sehr unangenehm bemerkbar. Verfasser, der sich seit Jahren mit experimentellen Untersuchungen über das Wesen des Ichthyols beschäftigt, hat gefunden, dass es wohl möglich ist, das Unangenehme des Geruches zu beseitigen, ohne dass das Ichthyol, wie Baumann und Schotten bemerkten, zersetzt wird und in theerartige Massen übergeht. Behandelt man nämlich das Ammonium sulfoichthyolicum unter entsprechenden Kautelen z. B. mit Wasserdämpfen, so wird durch die Dämpfe ein flüchtiges Oel (1/2 %), das den Geruch zu bedingen scheint, entfernt und man erhält ein Präparat, das im Aussehen und in seinen physikalischen Eigenschaften dem Ichthyol gleicht, aber nicht unangenehm riecht. In therapeutischer Hinsicht dürfte allerdings eine Abweichung zu erwarten sein, da das entwichene Oel ein chemisch stark reactionsfähiger Körper ist und daher trotz seiner geringen Menge bei der Ichthyolwirkung eine nicht unwesentliche Rolle spielen muss. Das Präparat wird unter dem Namen „Desichthol“ von der Ichthyolgesellschaft in den Handel gebracht. Inwieweit das Präparat das Ichthyol ersetzen kann, muss abgewartet werden.

Ueber Anytin und Anytole von L. Löffler [2]). Bekanntlich erhält man durch Einwirkung von Schwefelsäure auf einige Mineralöle, Harzöle etc. sulfonsäurehaltige Verbindungen, die an sich oder in Gestalt ihrer Alkalisalze in Wasser löslich sind. Werden nun diesen neutralen oder neutralisirten Substanzen durch Extraction die in Alkohol löslichen Bestandtheile entzogen, so hinterbleibt ein Rückstand, der sich in Wasser nicht mehr löst, der aber durch Hinzufügen des alkoholischen Extractes wieder in Wasser löslich wird. Es enthält mithin das ursprüngliche, in Wasser lösliche Reactionsproduct Substanzen, die nur durch die Gegenwart eines an sich in Wasser und zugleich auch in Alkohol löslichen Stoffes in wässeriger Lösung erhalten werden. Die Vermuthung lag nun nahe, dass dieser durch Alkohol dem neutralen Reactionsproducte entziehbare Stoff auch anderen in Wasser unlöslichen Substanzen die Eigenschaft sich in Wasser zu lösen, ertheilt. In der That hat sich diese Annahme bestätigt.

Eine Reihe vergleichender Versuche hat Helmers zu dem Ergebniss geführt, dass geschwefelte Kohlenwasserstoffe, die etwa 10 % Schwefel gebunden erhalten, sich als Ausgangsmaterial am besten eignen. Behandelt man solche Kohlenwasserstoffe mit concentrirter Schwefelsäure, neutralisirt mit Ammoniak und scheidet aus dem gebildeten Ammoniumsalz mit Alkohol die beigemengten, im Wasser an sich nicht löslichen Körper ab, so wird ein Product erhalten, das verhältnissmässig das grösste Lösungsvermögen für die in Wasser unlöslichen Körper enthält. Das so gewonnene Product nennt Helmers Anytin.

---

1) Ther. Beil. d. med. Wochsch. 1898, S. 11.
2) Apoth.-Ztg. 1898, 185.

Das Anytin stellt in völlig trockenem Zustande ein braunschwarzes, äussert hygroskopisches Pulver dar. Es enthält 16,5 % Schwefel und 4,5 % Ammoniak. Aus seiner wässerigen Lösung wird es durch Alkalisalze gefällt, der Niederschlag ist in reinem Wasser löslich, Salze der Erdalkalien und der meisten Metalle geben in reinem Wasser unlösliche Niederschläge. Starke Säuren scheiden aus Anytinlösungen eine grauschwarze Masse ab, die Sulfonsäure.

Zu den Substanzen, welche sich bei Gegenwart von Anytin klar und verhältnissmässig reichlich in Wasser lösen, gehören einige Kohlenwasserstoffe, Phenole, Kresole, die meisten ätherischen Oele und Kampherarten. Auch Jod wird in reichlichem Maasse gelöst; hier findet natürlich auch eine chemische Einwirkung auf das Anytin statt. Alle durch Anytin in Wasser löslich gemachten Producte nennt Helmers „Anytole". Am geeignetsten hat sich zur Herstellung der Anytole ein Anytin erwiesen, welches mit der Hälfte seines Gewichts Wasser versetzt ist. Im nachstehenden ist die Zusammensetzung einiger Anytole aufgeführt; sie weisen, wie durch Versuche festgestellt wurde, das beste Verhältniss auf, um die betreffende unlösliche Substanz in jeder beliebigen Menge Wasser vollständig und klar zu lösen. (Unter Anytin ist in der Zusammenstellung ein Präparat mit 33 % Wasser verstanden.)

Kresol-Anytol enthielt 50 % Kresole und 50 % Anytin, m-Kresol-Anytin 40 % m-Kresol und 60 % Anytin, Kreosot-Anytol 40 % Kreosot und 60 % Anytin, Guajakol-Anytol 40 % Guajakol und 60 % Anytin, Benzol-Anytol 20 % Benzol und 80 % Anytin, Eukalyptol-Anytol 25 % Eukalyptol und 75 % Anytin, Pfefferminzöl-Anytol 25 % Pfefferminzöl und 75 % Anytin, Wintergrünöl-Anytol 20 % Wintergrünöl und 80 % Anytin, Terpentinöl-Anytol 15 % Terpentinöl und 85 % Anytin, Kampher-Anytol 15 % Kampher und 85 % Anytin, Jod-Anytol 10 % Jod und und 90 % Anytin.

Nach den Untersuchungen im hygienischen Institute zu Greifswald ist das Anytin selbst, sowie seine 50 %ige wässerige Lösung nicht steril, es wuchsen auf Nährsubstraten, die mit den Präparaten beschickt waren, mehrere Bacillenarten, die Sporen bildeten. Für Diphtherie- und Milzbrandbacillen, sowie Streptokokken ist Anytin ein schädliches Agens. Die weiteren Untersuchungen erstreckten sich hauptsächlich auf die Wirksamkeit des m-Kresol-Anytols und des Jod-Anytols. Anytin und m-Kresol-Anytol verhindern in Flüssigkeiten die Coagulirung von Eiweiss in der Siedehitze. Die untersuchten Anytole sind gute Desinfectionsmittel, die einer therapeutischen Prüfung werth erscheinen.

Ichthyolum austriacum (Petrosulfol) nennen G. Hell & Co. in Troppau ein Ersatzmittel für das Ichthyol, welches durch Sulfuriren eines von Natur aus stark schwefelhaltigen Mineralöles und Neutralisation mit Ammoniak gewonnen wird. Das Präparat stellt demnach das Ammoniumsalz der so erhaltenen Sulfosäure

dar. Die Riechstoffe und andere Verunreinigungen werden durch Dialyse entfernt. Das Ichthyolum austriacum ist von dickerer Consistenz und dunklerer Farbe, als das Ichthyolum germanicum, der Geruch ist schwächer und weniger penetrant. Nach vergleichenden Versuchen, welche Habel mit deutschem und diesem österreichischen Ammon. sulfoichthyolic. angestellt hat, steht das Hell'sche Präparat in keiner Weise dem Ichthyol der Hamburger Ichthyolgesellschaft nach und kann wie dieses in Form von Salben und Lösungen äusserlich Anwendung finden.

Folgende Unterscheidungsmerkmale zwischen *Ichthyolum germanicum* und *Ichthyolum austriacum* wurden von Kothmeyer [1]) festgestellt:

Ichthyolum germanicum.	*Ichthyolum austriacum.*
1. Rothbraune, klare, sirupdicke Flüssigkeit von brenzlichem Geschmacke und intensivem Geruche.	1. Rothbraun durchscheinende, klare Masse von der Consistenz eines dicklichen Extractes, von eigenthümlichem Geschmacke und schwachem Geruche.
2. Die wässerige Lösung ist im auffallenden Lichte schwach lehmig braun.	2. Die wässerige Lösung fluorescirt grünlich.
3. Auf dem Platinbleche verbleibt beim Glühen kein Rückstand.	3. Es verbleibt ein sehr geringer Rückstand von alkalischer Reaction.
4. Fällt man eine 10 %ig. wässerige Ichthyollösung mit Salzsäure, so giebt das Filtrat mit Chlorbaryum eine intensive Trübung, bedingt durch die Gegenwart von Sulfaten (Ammonsulfat).	4. Sulfate nur spurenweise vorhanden, daher im Filtrate nur schwache Opalescenz durch Chlorbaryum veranlasst.
5. Der Verdunstungsrückstand, bei 100° C. getrocknet, beträgt 45 %, ist firnissartig glänzend, im durchfallenden Lichte klar und von rothbrauner Farbe.	5. Der Verdunstungsrückstand beträgt 42—43 % und bildet eine klare, glänzende, dunkelrothbraune, durchscheinende, firnissartige Schichte.
6. Der Gesammtschwefelgehalt beträgt in Procenten der Trockensubstanz 21,1 % (wobei auch der Sulfatschwefel eingerechnet ist).	6. Der Gesammtschwefelgehalt beträgt in Procenten der Trockensubstanz 16,3 %.

Zu diesen Vergleichsreihen hat die Ammoniumverbindung beider Ichthyole bezw. der Sulfosäuren gedient. Als Ichthyolum austriacum „Hell" wird gegenwärtig nur das Ammonsalz der durch Sulfuriren eines von Natur stark schwefelhaltigen Mineralöles gewonnenen Sulfosäure bezeichnet; die Riechstoffe und andere Verunreinigungen werden durch Dialyse entzogen.

Ueber neue organische Arsenverbindungen; von A. Partheil [2]).

b. Einsäuerige Alkohole, Aether und Substitute derselben.

Herstellung von Aethylalkohol. Durch Zersetzung von Calcium-

1) Wien. klin. Rundschau 1898.
2) Naturforscherver*s*. 1898 Düsseldorf.

carbid mit Wasser wird zunächst Acetylen gebildet, dieses wird mittelst eines Doppelsalzes von Ammon- und Chromsulfat zu Aethylen reducirt. Das gebildete Aethylen lässt man durch Schwefelsäure absorbiren, erhitzt die Lösung von Wasser und Aethylschwefelsäure auf diejenige Temperatur, welche zur Destillation des Alkokols erforderlich ist, und unterwirft endlich mit Unterbrechungen oder kontinuirlich die Lösung des Reductionsmittels der Einwirkung eines elektrischen Stromes. Amer. Pat. 608652. Fred. R. Coudert jr., New-York.

Darstellung von Spiritus aus Sägespänen; von E. Simonson [1]).

Zur Darstellung von Alkohol aus Holz, Moos, Torf u. dergl.; von M. Klar [2]).

Gewinnung von Alkohol aus stärkehaltigem Materiale unter Benutzung aseptischer Verzuckerung und Vergährung mittelst Mucedineen. Das Rohmaterial wird zunächst mit Wasser unter Druck gekocht, mit Malz bei etwa 70° verflüssigt und hierauf im Gährbottig sterilisirt. Die so erhaltene Maische wird unter Einleiten keimfreier Luft gekühlt, hierauf mit Mucedineen geimpft und unter weiterer Einleitung von Luft und Umrühren des Materials mittelst Rührwerkes aseptisch verzuckert. Durch das Umrühren der Maische während der Verzuckerung wird die völlige Oxydation der Stärke durch die Mucedineen verhindert. Nach beendeter Verzuckerung wird die Luftzufuhr abgestellt und Hefe zugesetzt, welche infolge der durch sie bewirkten raschen Kohlensäureentwickelung die Oxydation bereits durch die Mucedineen gebildeten Alkohols verhindert. D. R.-P. 99253. A. Collette Fils und A. Boidin, Seclin.

Darstellung von absolutem Alkohol mittelst Calciumcarbid. Eine sehr nahe liegende, bisher aber noch nicht versuchte Methode zur vollkommenen Entwässerung von Alkohol, die sich voraussichtlich auch zu demselben Zwecke für Aether, Chloroform und ähnliche Flüssigkeiten anwenden lässt, hat P. Yvon [3]) angegeben. Wenn man Calciumcarbid grob gepulvert in Berührung mit concentrirtem Alkohol (90—95 %ig) bringt, so wird das Carbid lebhaft angegriffen, und es entwickelt sich Acetylen, so lange noch Wasser im Alkohol bleibt; wenn letzterer wasserfrei geworden ist, hört die Gasentbindung auf. Die Anwendung von Calciumcarbid gestattet also, zu constatiren, ob ein Alkohol wasserfrei ist. Absoluter Alkohol, der nach dieser Methode dargestellt wurde, giebt nach Yvon keinen Niederschlag mit Baryumalkoholat; Calciumcarbid ist also ein ebenso empfindliches Reagens wie letzteres und gestattet, durch eine einzige, höchstens zwei Destillationen absoluten Alkohol zu erhalten, indem man als Ausgangsmaterial Alkohol von 95 und selbst 90° nimmt.

Zu diesem Vorschlage bemerkt E. Ostermayer, dass er die Methode schon vor längerer Zeit in kleinem Maassstabe ange-

1) Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, S. 962.
2) Chem. Industrie 1898, 13. 3) Chem.-Ztg. 1898, 4.

wendet, jedoch gefunden hat, dass dem so dargestellten absoluten Alkohol ein sehr unangenehmer Geruch und Geschmack nach organischen Schwefelverbindungen anhaftet, welcher schwer zu entfernen ist. Die Anwesenheit von Schwefelverbindungen führt Ostermayer auf Schwefelcalcium zurück, welches im Calciumcarbid des Handels enthalten wäre. Dieselbe Beobachtung hat auch Molinié [1]) gemacht.

Auch Vitali [2]) hat die Yvon'sche Methode in den Bereich seiner Untersuchung gezogen und gefunden, dass thatsächlich nicht „ein wenig" Acetylengas in Lösung geht, sondern dass 1 Vol. Alkohol 6 Vol. des Gases lösen und dass die den wasserfrei gewordenen Alkohol unangenehm verunreinigenden Körper Schwefelstickstoff und Schwefelphosphorverbindungen, Ammoniak, Phosphamin und Schwefelwasserstoff sind, herrührend von Verunreinigungen des Calciumcarbids. Yvon empfahl, was nach Vitali ungenügend erscheint, erneute Destillation über wasserfreiem Kupfersulfat, während Letzterer auf Grund seiner Versuche die Verwendung von Mercuronitrat vorschlägt. Er setzt dem zu entwässernden Alkohol genügend pulverisirtes Carbid zu, resp. so viel, bis das sich entwickelnde Gas nicht mehr Silbernitrat weiss oder ammoniakalisches Silbernitrat gelb färbt, lässt gut absetzen oder nöthigenfalls filtriren und setzt dann fein gepulvertes Mercuronitrat zu, bis eine abfiltrirte kleine Probe des Alkohols mit Silbernitrat unverändert bleibt. Er lässt dann absetzen, hebt ab oder filtrirt und destillirt, nachdem er die durch die frei gewordene Salpetersäure sauer gewordene Flüssigkeit mit Kaliumcarbonat neutralisirt hat.

Vitali hat mittelst Calciumcarbid in käuflichem absoluten Alkohol, Aether und Chloroform Wasser nachgewiesen, dagegen nicht in unter Wasser aufbewahrtem Schwefelkohlenstoff — ein Zeichen der absoluten Unlöslichkeit des Wassers darin. Er schlägt auf Grund seiner Beobachtungen vor, bei Anstellung dieser thatsächlich recht empfindlichen Reaction staubfreie Stückchen Carbid zu verwenden, die die Abscheidung des sich bildenden und auflagernden, bei gelindem Bewegen eine charakteristische Trübung verursachenden Calciumhydroxyds neben der Blasenentwicklung erkennen lassen. Nach der Gleichung entsprechen übrigens 34 Th. Calciumhydroxyd 36 Th. in der betr. Flüssigkeit vorhandenen Wassers und, reines Carbid und exactes Arbeiten vorausgesetzt, glaubt Vitali die Methode auch als quantitativ empfehlen zu dürfen.

Eine sehr eingehende und werthvolle Arbeit über die *Wirkungsweise der Holzkohle bei der Spiritusfiltration* lag von M. Glasenapp [3]) vor. Den Versuchsergebnissen nach übt die Kohle nicht, wie man bislang meistens annimmt, eine physikalisch-absorbirende Wirkung aus, sondern sie wirkt vorwiegend chemisch,

1) Chem.-Ztg. 1898, Rep. 53 2) Boll. chim. farm. 1898, 237.
3) Chem.-Ztg. 1898, S. 829.

indem sie einen kleinen Theil des Aethylalkohols und der Alkohole der Fuselöle durch den von ihr absorbirten Luftsauerstoff zunächst in Aldehyde bezw. Ketone und diese weiter in Fettsäuren umwandelt; letztere geben' mit den Alkoholen Ester, die durch ihren Geruch und Geschmack den Spiritus verfeinern und im Wesentlichen das Bouquet des Filtrates darstellen, welches den unangenehmen Geruch und Geschmack des unverändert in das Filtrat übergehenden weit grösseren Antheiles der Fuselöle mildert und zum Theil verdeckt. Auf letztere wirkt die Kohle nicht oder nur sehr wenig absorbirend, wesshalb man auch nicht, wie dies allgemein üblich, von einer „Entfuselung" des Branntweins sprechen kann, vielmehr handelt es sich nach Vorstehendem in erster Linie um eine Geschmacksverbesserung infolge chemischer Einwirkung.

Spiritus in Form von Tabletten. Bis vor Kurzem wurde der sogen. feste Spiritus nur in Form einer seifenartigen, schmierigen Masse geliefert, wie dies aus den Mittheilungen von Aufrecht[1]) hervorgeht. Neuerdings scheinen die Fabrikanten jedoch eine wesentliche Verbesserung eingeführt zu haben. L. Bernegau[2]) lag eine weisse, im Aussehen paraffinähnliche, gelatinöse Masse vor; dieser verbesserte feste Spiritus hinterliess beim Verbrennen nur ca. 8 % Rückstand und enthielt ca. 92 % 90 %igen Spiritus mit Pyridinbasen denaturirt. Auf seine Anregung hin ist diese Masse nun zu Brennstofftabletten verarbeitet worden, welche sich sehr gut bewährt haben. Mit Hülfe dieser Brennstofftablette im Gewichte von ca. 50 g bringt man 1 Liter Wasser in 10 Minuten zum Kochen. In einer kleinen gut verschlossenen Metalldose können zwei Brennstofftabletten im Gewicht von 100 g, die wenig Raum einnehmen, zugleich mit der kleinen Heizplatte zur Aufnahme der Spiritustablette beim Anzünden mitgeführt werden, sodass man auf der Jagd, bei Expeditionen, im Manöver, beim Bersteigen u. s. w., ohne von Holz oder anderem Heizstoff abhängig zu sein, sich seine Speise mit Hülfe von Conserven und seinen Kaffee, Thee, Punsch oder Grog bequem herstellen kann. Von diesem Gesichtspunkte aus im Lichte dieser Nutzanwendung auf dem Conservengebiete beleuchtet, kann man wohl annehmen, dass der feste Spiritus eine sehr practische Neuerung darstellt.

Feodor Miehle[3]) empfiehlt dem von den Händlern gelieferten *Spiritus* eine ganz besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden, da er festgestellt hat, dass an Apotheker ein Weingeist abzusetzen versucht wird, welcher weder die Silberprobe, noch die Kaliumpermanganatprobe, noch auch die Probe auf Fuselöl des D. A.-B. hält. Bei dieser Gelegenheit hat er die Beobachtung gemacht, dass ein Weingeist, welcher soviel freie Säure enthielt, dass 25 cc 0,35 cc $^1/_{10}$-Normalkali sättigten, wider Erwarten mit Lackmuspapier nicht sauer reagirte; dagegen trat die Reaction sofort deutlich ein, wenn der Weingeist mit seinem halben Volumen

1) Pharm. Ztg. 1898, No. 64. 2) Ber. d. deutsch. Pharm. Ges. 1898, 9. 3) Apoth.-Ztg. 1898, 799—800.

destillirtem Wasser verdünnt wurde. Hager, welcher stets genau beobachtet hat, bemerkt in seinem Kommentar zur Ph. G. I: „Der reine Weingeist ist im Wasserbade völlig flüchtig, gegen mit Wasser angefeuchtetes Reagenspapier indifferent“ u. s. w. Der Wortlaut des D. A.-B. ist dagegen folgender: „Farblose, klare, flüchtige, leicht entzündliche, eine Flamme von geringer Leuchtkraft gebende Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruche und brennendem Geschmacke, Lackmuspapier nicht verändernd“. Bei der Neuausgabe des D. A.-B. wäre also zu berücksichtigen, dass der mit dem halben Volumen destillirtem Wasser verdünnte Weingeist Lackmuspapier nicht verändern soll. Besser wäre es, von der Prüfung mittelst Lackmuspapier ganz abzusehen und dafür unter Zusatz von Phenolphthalein mit $^1/_{10}$-Normalkali zu titriren, den Säuregehalt also quantitativ festzustellen. Seiner Erfahrung nach braucht ein durch Holzkohle filtrirter und nochmals rectificirter Weinsprit (s. g., weil zum Weinverschnitt geeignet) auf 25 cc nicht mehr als 0,1 cc $^1/_{10}$-Normalkali zur Bindung freier Säure, und dürfte mit Rücksicht darauf, dass durch längeres Lagern der Säuregehalt heraufgeht, 0,15 cc $^1/_{10}$-Normalkali als Grenzwerth festzusetzen sein. Zu beachten ist natürlich bei solch geringen Mengen freiem Alkali, dass beim Titriren der Einfluss der Kohlensäure der Luft möglichst ausgeschlossen sein muss, man also nicht durch Schütteln, sondern nur durch Schwenken mischen darf.

Ferner empfiehlt er zur Aufnahme in die nächste Ausgabe des D. A.-B. die Uffelmannsche Chloroformausschüttelungsmethode zur Untersuchung auf Fuselöl. Mischt man Chloroform mit Weingeist und schüttelt mit soviel Wasser, dass das Chloroform wieder ausgeschieden wird, so nimmt dieses das Fuselöl auf. Saugt man nun einige Tropfen des am Boden gut abgesetzten Chloroforms mit einer Pipette auf und lässt dasselbe auf Filtrirpapier verdunsten, so ist auch ein geringer Fuselölgehalt leicht durch den Geruch nachzuweisen.

Miehle schlägt für diese beiden Reactionen folgende Fassung vor:

25 cc Weingeist und 1 Tropfen Phenolphthaleinlösung dürfen, durch Umschwenken vorsichtig gemischt, nicht mehr als 0,15 cc Normalkali zur Rothfärbung gebrauchen.

Werden 4 cc Weingeist mit 1 cc Chloroform gemischt und zur Abscheidung des Chloroforms mit 4 cc destillirtem Wasser geschüttelt, so dürfen einige, mit einer Pipette aufgesaugte Tropfen des am Boden gut abgesetzten Chloroforms, auf Filtrirpapier verdunstet, keinen Geruch nach Fuselöl hinterlassen.

Auch die Silberprobe kann schärfer gefasst werden:

10 cc Weingeist, mit 5 Tropfen Silbernitratlösung versetzt und bis zum Sieden erhitzt, dürfen sich innerhalb 10 Minuten weder trüben noch färben.

Für den *Nachweis und die Bestimmung von Methylalkohol im*

Aethylalkohol beschreibt A. Trillat[1]) eine Methode, welche darauf basirt, dass bei der Oxydation von Methylalkohol mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure Methylal $CH_2\langle{OCH_3 \atop OCH_3}$ entsteht, welches beim Condensiren mit Dimethylanilin das bekannte Tetramethyldiamidodiphenylmethan $CH_2\langle{C_6H_4 . N(CH_3)_2 \atop C_6H_4 . N(CH_3)_2}$ liefert. Letzteres giebt bei der Oxydation eine noch in der Verdünnung von 1 : 200000 erkennbare, intensiv blaue Färbung, welche beim Erwärmen immer intensiver wird, während die mittelst Aethylalkohol unter analogen Bedingungen erhaltene blaue Farbe in der Wärme schnell verschwindet. Man mischt 20 cc des zu prüfenden Alkohols mit 300 cc Wasser und 30 g Kaliumbichromat, setzt unter Abkühlung langsam 100 g Schwefelsäure 1 : 5 hinzu und destillirt nach einstündigem Stehenlassen. Nachdem das zuerst Uebergehende beseitigt ist, neutralisirt man das Destillat genau mit Natronlauge und destillirt nochmals, wobei möglichst weit abgetrieben wird. Von dem auf 400 cc verdünnten Destillat erhitzt man 100 cc mit 2 cc reinem Dimethylanilin und 1 cc Schwefelsäure 1 : 10 in hermetisch verschlossener Flasche fünf Stunden lang im Wasserbade auf 65—70°, worauf man alkalisch macht, das überschüssige Dimethylanilin durch einen Dampfstrom vertreibt und jetzt einen kleinen Theil der Flüssigkeit mit Essigsäure ansäuert und mittelst in Wasser suspendirtem Bleisuperoxyd oxydirt. Für die quantitative Bestimmung des Methylalkohols kann man die erhaltene blaue Färbung mit derjenigen eingestellter Mischungen von Aethyl- und Methylalkohol vergleichen.

Bestimmung kleiner Mengen Alkohol. Nach Benedict und Norris[2]) sind die bisherigen, auf Oxydation mit Chromsäure, Kaliumbichromat und Kaliumpermanganat beruhenden Methoden ungenügend. Gute Resultate werden dagegen durch Oxydation mit einer Lösung von Kaliumbichromat in concentrirter Schwefelsäure unter 5 Minuten langem Erhitzen auf 100°, Abkühlen, Verdünnen mit Wasser, Zufügung einer bekannten Menge Ammoniumferrosulfat und Titration mit Kaliumpermanganat erhalten. Auch in einem Luftstrom enthaltene kleine Alkoholmengen können so bestimmt werden, da concentrirte Schwefelsäure Alkohol ebenso leicht zurückhält wie Wasser.

Zur quantitativen Bestimmung von Alkohol im Aether hatte unlängst Lassar-Cohn vorgeschlagen, den Aether mit Wasser auszuschütteln, den in Lösung gegangenen Aether aus dem abgetrennten Wasser durch Erhitzen auf 60° und mit Hülfe eines Wasserstoffstromes (? Ref.) zu entfernen und den nun noch verbleibenden Alkohol durch Oxydation mittelst Braunstein und Schwefelsäure in Aldehyd überzuführen. Dieser wird abdestillirt und in alkalischer, titrirter Jodlösung aufgefangen. Nach dem Uebersättigen mit Salzsäure titrirt man das nicht zur Jodoform-

---

1) Compt. rend. 127, 232. 2) Journ. chem. Amer. 20, 293.

bildung verbrauchte Jod ganz nach der Art der Messinger'schen Acetonbestimmung mit Thiosulfat zurück. Diese für die Ermittlung sehr geringer Mengen Alkohol bestimmte Methode hält Klar [1]) für bedenklich, und zwar aus dem sehr nahe liegenden Grunde, weil bei der Erhitzung auf 60° Verluste an Alkohol kaum zu vermeiden sein werden. Er schlägt desshalb vor, an Stelle des Wassers zum Ausschütteln des Aethers eine Salzlösung, vielleicht Glaubersalzlösung, zu verwenden, da diese nur ein sehr geringes Lösungsvermögen für Aether besitzt. Auch fürchtet Klar die Bildung von Essigsäure bei der Oxydation durch Braunstein und Schwefelsäure und hält die Nicloux'sche Alkoholbestimmungsmethode, für den qualitativen Nachweis die bekannte Jodoformreaction für practischer.

Aether. Zum Nachweise von Aldehyd empfiehlt F. Dietze [2]), gegenüber Kaliumhydroxyd als schärferes Reagens die fuchsinschweflige Säure (Gayon's Reagens, nicht „Guyon") [3]). Werden 1 cc Reagens mit 2 cc Aether geschüttelt, so darf die untere Schicht innerhalb fünf Minuten nicht roth gefärbt erscheinen.

Neue Betrachtungen über die Theorie der Aetherbildung mit besonderer Berücksichtigung der schwefelhaltigen Nebenproducte und der in der Technik zu beobachtenden Verhältnisse, wurden von Klar bekannt gegeben und erscheinen geeignet, die Entstehung der schwefligen Nebenproducte hinreichend zu erklären. In erster Linie sind es danach die fuseligen Bestandtheile des Spiritus, welche zur Bildung der bekannten Nebenproducte der Aetherfabrikation beitragen. Näheres über die Klar'sche Arbeit findet sich in Pharm. Zeitung 1898, No. 68.

Aneson. In diesem Bericht, Jahrg. 1897, S. 363, wurde bereits über ein ähnliches, unter dem Namen Anesin damals in den Handel gebrachtes Lokalanaestheticum bezüglich seiner chemischen Constitution berichtet. — Da es inzwischen nunmehr gelungen, das zuerst von Vamossy empfohlene Product absolut rein und haltbar darzustellen und dasselbe unter dem Namen Aneson von der Firma F. Hoffmann-La Roche & Co., Basel und Grenzach, in den Handel gebracht wird, dürfte der Apotheker diesem ungiftigen, eine 2 %ige Cocainlösung ersetzenden neuen Arzneimittel näher treten und sich über die Eigenschaften und Reinheit des Productes orientiren. Aneson besitzt ein spec. Gew. von 1,0, reagirt neutral und stellt eine gesättigte Lösung von chemisch reinem tertiärem Trichlorbutylalkohol dar. Der Geruch und Geschmack des Anesons ist aromatisch kampherartig, doch sehr milde. — Salpetersaure Silberlösung erzeugt weder Fällung noch Trübung, doch tritt nach einigen Stunden Reduction ein. Sehr rasch wird Silbernitratlösung besonders als ammoniakalische Silberlösung beim Erhitzen im Reagensrohr durch Aneson reducirt. Einige cc Aneson entfärben einen Tropfen Permanganatlösung erst

1) Chem. Industrie 1898, 14. 2) Südd. Apoth.-Ztg. 1898, 229
3) d. Bericht 1896, 260.

nach einigen Stunden. Wird Aneson im Reagircylinder erhitzt, beschlägt sich der obere kältere Theil desselben mit nadeligen Krystallen von tertiärem Trichlorbutylalkohol. Aneson ist völlig flüchtig, steril und ein Kochen desselben zu vermeiden, da es zwar keine Zersetzung erleidet, aber an seinem Gehalte beträchtlich einbüsst. Verschiedene klinische Versuche haben die früheren Angaben Vamossys bestätigt und leistet Aneson bei Zahnextractionen, Augenentzündungen, Konjunctivitis und Phimosenoperationen dem Operateur wie dem Patienten durchweg gute Dienste.

c. Dreisäuerige Alkohole.

Kupfer-Alkali-Glycerinverbinduugen. Bekanntlich besitzen viele organische Verbindungen, wie Weinsäure, Mannit, Glycerin u. a. die Fähigkeit, die Fällung von Kupferhydroxyd durch Alkali zu verhindern und schön blau gefärbte, alkalische Kupferlösungen zu liefern. Ueber die in den Lösungen enthaltenen Kupferverbindungen war bisher nichts bekannt. Eine Natrium-Kupfer-Glycerinverbindung erhält man nach Fr. Bullnheimer[1]) folgendermaassen: Zu einer bei 60° gesättigten Kupferacetatlösung in 150 cc 95 %ig. Alkohol, 50 cc Wasser und 6 g Glycerin giebt man eine aus 5 g Natrium und 100 cc 90 %ig. Alkohol bereitete Natriumäthylatlösung und filtrirt noch warm in einen verschliessbaren Cylinder. Nach Zusatz weiterer 100 cc 95 %ig. Alkohol lässt man bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Nach 24 Stunden hat sich die Verbindung $(C_3H_5O_3CuNa)_2 + C_2H_5 . OH + 9H_2O$ in dünnen hellblauen Prismen abgeschieden. Sie wird zwischen Filtrirpapier abgepresst und im evacuirten Exsiccator (ohne wasserentziehende Mittel) getrocknet. Erhitzt man die Verbindung im Vacuum bei 100° bis zur Gewichtsconstanz, so giebt sie den Alkohol und 6 Mol. Wasser ab, und es bleibt $(C_3H_5O_3CuNa)_2 + 3H_2O$ zurück. — Unter veränderten Darstellungsbedingungen erhielt der Verf. in dunkelblauen Täfelchen ein Natrium-Kupferglycerat der Formel $C_3H_5O_3CuNa + 3H_2O$. — Auch ein Kupfer-Lithiumglycerat $C_3H_5O_3CuLi + 6H_2O$ wurde auf ähnliche Weise gewonnen. Dagegen konnte das Kupfer-Kaliumglycerat bis jetzt nicht rein erhalten werden.

Bei der Prüfung der Glycerophosphate verfährt man meist so, dass das betreffende Präparat eingeäschert und in der Asche die Phosphorsäure bestimmt wird, aus deren Menge dann die Glycerinphosphorsäure zu berechnen ist. Bequemer und sicherer kommt man nach Falières[2]) auf folgende Weise zum Ziele. Glycerinphosphorsäure, die meist in Form 50 %ig. Lösungen im Handel ist, titrirt man mit Alkali unter Benutzung von Phenolphthaleïn als Indicator, wobei für je ein Molekül der zweibasischen Säure

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1898, 31, 1453.
2) Rép. de Pharm. 1898, 1.

zwei Aequivalente des Alkalis berechnet werden müssen. Calc. glycerophosphoric. wird, die Abwesenheit fremder Säuren vorausgesetzt, in Wasser gelöst, mit einer bekannten Menge $^1/_{10}$-Normaloxalsäure versetzt, das gebildete Calciumoxalat abfiltrirt und die so frei gewordene Glycerinphosphorsäure mit dem Ueberschuss an Oxalsäure titrirt. Dann zersetzt man das vorher abfiltrirte Calciumoxalat mit verdünnter Salpetersäure, fällt den Kalk durch Schwefelsäure und titrirt die Oxalsäure mittelst Permanganat. Durch Abzug der so gefundenen Zahl von der vorher festgestellten Gesammtacidität erhält man die Menge der Glycerinphosphorsäure. Bei der Prüfung von Kalium glycerophosphoric. bedient man sich zur Fällung des Kaliums einer Lösung von 0,75 g Weinsäure in 100 cc 95 %igem Weingeist. Zur Bestimmung der Glycerinphosphorsäure in Natrium und Magnesium glycerophosphoric. dampft man die wässerige Lösung einer gewogenen Menge ein, versetzt mit Salzsäure (welche die Glycerinphosphorsäure frei macht), dampft zur Trockne ein, erhitzt bis alle Salzsäure verschwunden ist, löst den Rückstand in Wasser und titrirt nun die Glycerinphosphorsäure mit Alkali.

Bei dieser Methode von Falières zersetzt sich, wie die neuesten Arbeiten von Adrian und Trillat gezeigt haben, zwar ein kleiner Theil der Glycerinphosphorsäure in Phosphorsäure und Glycerin, doch dürfte hierdurch die Gesammtacidität kaum wesentlich beeinflusst werden. Astruc [1]) machte den Vorschlag, den Gehalt an Phosphorsäure (P_2O_5) als Werthmesser bei der Prüfung glycerinphosphorsaurer Salze heranzuziehen und bediente sich dazu des verschiedenen Verhaltens der Glycerophosphate zu Methylorange und Phenolphtaleïn. Man titrirt eine abgewogene Menge des Salzes mit Schwefelsäure und Methylorange bis zur Neutralisation und erhält hierbei ein mit Methylorange neutral, mit Phenolphtaleïn sauer reagirende Verbindung: $2 PO_4C_3H_7O_2Ca + H_2SO_4 = (PO_4C_3H_7O_2)_2H_2H_2Ca + CaSO_4$. Nun titrirt man weiter mittelst Zehntelnormalnatronlauge und Phenolphtaleïn, bis wiederum Neutralität eintritt, und braucht dann auf je 1 Mol. P_2O_5 2 Mol. NaOH:

$$(PO_4C_3H_7O_2)_2H_2Ca + 2NaOH = (PO_4C_3H_7O_2)_2Na_2Ca + 2H_2O.$$

Auf den durch die erste Gleichung veranschaulichten Vorgang haben auch Adrian und Trillat [2]) eine Methode zur Prüfung der Glycerophosphate gegründet. Sie fanden ebenso wie Astruc, dass bei der Titration mit Schwefelsäure unter Anwendung von Methylorange als Indikator die neutralen Glycerophosphate nicht vollständig zersetzt, sondern immer nur in saure Salze verwandelt werden und dass in der Kälte stets nur je 1 Mol. H_2SO_4 auf 2 Mol. eines neutralen Glycerophosphats einwirkt. Man titrirt nun nach Adrian und Trillat im Gegensatz zu Astruc direct mittelst Normalschwefelsäure in wässeriger Lösung unter

1) Journ. de Pharm. 1898. VII 1.
2) Journ. de Pharm. et Chim. 1898. VII 5.

Anwendung von Methylorange und berechnet dann nach oben erwähnter Formel.

Ferner sind die Verff. zu dem Schlusse gekommen, dass die *Reindarstellung der Glycerinphosphorsäure* vorläufig unmöglich sei, da dieselbe sich schon beim Eindampfen ihrer Lösungen unter Abspaltung der Phosphorsäure zersetzt. Ebenso erhält man sie auch durch Umsetzung ihrer Salze nicht rein, da sich ebenfalls einestheils leicht Phosphorsäure abspaltet, und andererseits die etwa gewonnene Glycerinphosphorsäure immer noch mit mehr oder weniger bei der Umsetzung des Glycerophosphates gebildeten sauren Salz verunreinigt erscheint. Die Glycerinphosphorsäure des Handels enthält nach den Untersuchungen der Verff. nur einen Theil Glycerinphosphorsäure in wässeriger Lösung, ausserdem aber noch freie Phosphorsäure, freies Glycerin und saures Glycerophosphat. Die Einwirkung der Phosphorsäure auf das Glycerin geht durchaus nicht glatt vor sich. Nach Adrian und Trillat bildet sich vielmehr gleichzeitig mit der Glycerinphosphorsäure ein neutral reagierender, aus 1 Molekül Säure und 2 Molekülen Glycerin bestehender Diäther, der erst bei der Neutralisation durch Alkali langsam in Glycerinphosphorsäure bezw. Glycerophosphat übergeht.

Adrian und Trillat haben neuerdings auch die bisher unbekannten *sauren Salze der Glycerophosphorsäure* [1]) sowie auch *organische Glycerophosphate* [2]) z. B. des Chinins, Cocains und Phénylhydrazins dargestellt.

d. Fettsäuren der Formel $C_nH_{2n}O_2$, Ester, Aldehyde und Ketone.

Gewinnung flüchtiger Fettsäuren aus Wollwäschereiabwässern. Während man sich bisher damit begnügte, die Abwässer der Wollwäschereien zur Gewinnung des darin enthaltenen Kaliumcarbonates einzudampfen und zu glühen, sucht man dieselben nach Mittheilung von A. und P. Buisine [3]) seit einiger Zeit auch zur Herstellung von flüchtigen Säuren zu verwerthen. Man überlässt die Waschwässer von gewöhnlich 10 bis 11° Bé. mehrere Tage lang sich selbst, wodurch sie unter Bildung von flüchtigen Fettsäuren und Ammoniak in Gährung übergehen und erhitzt sie dann zum Sieden, um das Ammoniak zu verjagen. Der Rückstand wird mit Schwefelsäure übersättigt und die flüchtigen Fettsäuren im Wasserdampfstrome abdestillirt. Dass der Gehalt der Waschwässer, wie des Destillates an diesen Säuren kein ganz unbedeutender ist, ergiebt sich daraus, dass in 1 Liter Waschwasser mit 153 g Trockensubstanz enthalten sind: Ameisensäure Spur, Essigsäure 10,7 g, Propionsäure 5,4 g, Buttersäure 1,3 g, Baldrian-

1) Compt. rend. CXXVI 1215—18 d. Apoth.-Ztg. 1898. 627.
2) Journ. de Pharm. et d'Chim. 1898, No. 4 d. Pharm. Ztg. 1898. 635.
3) Journ. de Pharm. et de Chim. 1898, VII, 137.

säure 1,2 g, Capronsäure 1,0 g, Caprylsäure Spur, Benzoësäure 1,0 g, Phenol Spur. Die von verschiedenen Wollsorten erhaltenen Waschwässer weichen in ihrer Zusammensetzung wenig von einander ab. Das so erhaltene Rohdestillat, ein Gemisch der verschiedensten flüchtigen Fettsäuren, eignet sich unter Anderem besonders zur Herstellung von Aceton, Methyläthylaceton und der höheren Acetone, welche in dem zur Denaturirung von Spiritus benutzten Acetonöl enthalten sind. Auch die Essigsäure lässt sich vollständig isoliren. Man versetzt die gegohrenen Abwässer mit einer zur Bindung der gesammten Säuren nicht ausreichenden Menge Calciumcarbonat, wodurch zunächst nur die Essigsäure gebunden wird. Destillirt man dann im Wasserdampfstrome, so hinterbleibt Calciumacetat. Um wie beträchtliche Werthe es sich hierbei handelt, ergiebt sich aus der Thatsache, dass eine einzige Wollwäscherei zu Roubaix täglich 500 cbm Abwässer liefert, aus denen pro 1 cbm 10 kg reine Essigsäure, 5 bis 6 kg Propionsäure, 20 kg schwefelsaures Ammonium gewonnen werden können, ungerechnet die in der Lauge zurückbleibenden Kaliumsalze.

Beiträge zur Trennung und Bestimmung der Glieder der gesättigten Fettsäurereihe lieferte S. Holzmann [1]). In der Absicht, die auf wissenschaftlicher Grundlage beruhenden Prüfungsmethoden der Fette zu verbessern, beschäftigt sich der Verfasser zunächst mit der Darstellung und Characterisirung der Barytsalze der in Frage kommenden Glieder der Fettsäurereihe, die er durch Fraktioniren wie mit Hilfe der verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse der Alkalisalze gewann. Er versucht sodann die Ergebnisse seiner Arbeiten in die Praxis der Butter-Untersuchung zu übertragen. Das Butterfett wurde mit Kalilauge verseift; aus der Seife wurden mit Schwefelsäure die festen Fettsäuren an der Oberfläche abgeschieden, die flüchtigen durch Destillation gesondert. Zur Abtrennung der flüchtigen Säuren mit C_4 und C_6 benutzt Verf. dann die leichte Löslichkeit beider in Wasser. In der Lösung war nur Butter- und Capronsäure vorhanden. — Der Schluss der grösseren Arbeit handelt von der Darstellung und Untersuchung der Aethylester der Palmitin- und Stearinsäure.

Darstellung von Ameisensäure aus Acetylen. G. Schroeter [2]) hat gefunden, dass durch Einwirkung von Acetylen auf rauchende Schwefelsäure Methylendisulfosäure (Methionsäure) $CH_2.(SO_3H)_2$ entsteht, neben einer kohlenstoffreicheren Säure, welche sich als Acetaldehyddisulfosäure $OCH.CH(SO_3H)_2$ erwies. Durch geeignet geleitete Reaction kann letztere Säure fast frei von Methionsäure erhalten werden. Durch Kochen mit Alkalien werden nun die aldehyddisulfosauren Salze quantitativ in Methionsäure und Ameisensäure gespalten. Diese einfache Gewinnung von Ameisensäure aus Acetylen ist zum Patent angemeldet, auch sollen die aldehyddisulfosauren Salze physiologisch wirksam sein.

1) Arch. d. Pharm. Bd. 236, 1898, 409.
2) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm.

Die *Bestimmung von Ameisensäure in Gegenwart von Essigsäure und Alkoholen oder Aldehyden* bietet bislang Schwierigkeit, weshalb ein von A. Leys [1]) angegebenes Verfahren, das die genaue Bestimmung der Säure gestattet, willkommen zu heissen ist. Dasselbe beruht darauf, dass eine Mercuriacetatlösung mit Ameisensäure in der Wärme unter Kohlensäureentwicklung einen Niederschlag von Mercuroacetat gibt, wahrscheinlich im Sinne der Gleichungen:

$$2\begin{matrix}CH_3.COO\\CH_3.COO\end{matrix}\!\!>\!Hg + 4HCOOH = 4CH_3.COOH + 2\begin{matrix}H.COO\\H.COO\end{matrix}\!\!>\!Hg,$$

$$2\begin{matrix}H.COO\\H.COO\end{matrix}\!\!>\!Hg = \begin{matrix}H.COO\\H.COO\end{matrix}\!\!>\!Hg_2 + HCOOH + CO_2,$$

$$\begin{matrix}H.COO\\H.COO\end{matrix}\!\!>\!Hg_2 + 2CH_3.COOH = \begin{matrix}CH_3.COO\\CH_3.COO\end{matrix}\!\!>\!Hg_2 + 2H.COOH.$$

Das Mercuroacetat wird in mit dem gleichen Volum Wasser verdünnter Salpetersäure gelöst und nach der Verdünnung mit viel Wasser mittelst Chlornatrium gefällt, worauf man das Quecksilberchlorür bei 100° trocknet und wägt. Das Gewicht desselben giebt mit 0,0976 multiplicirt die Ameisensäure. Das Verfahren eignet sich besonders zur Bestimmung der in gewissen Spirituosen vorkommenden kleinen Mengen Ameisensäure und der im käuflichen Formalin enthaltenen Ameisensäure.

Electrolytische Darstellung von Essigsäure. D. R.-P. Nr. 99225. Heinrich Plater-Syberg in Paris. Die Lösung eines Acetats wird in getrennten Räumen unter Anwendung von Eisenelectroden electrolysirt. Das im Anodenraum erhaltene essigsaure Eisenoxydul lässt man durch Einwirkung von Luft in essigsaures Eisenoxyd übergehen, das man mit essigsaurem Kali versetzt. Beim Anwärmen fällt Eisenhydroxyd unter Bildung von Kaliumbiacetat aus. Erhitzt man letzteres, so spaltet es sich in freie Essigsäure und Kaliumacetat, das in den Process zurückkehrt.

Ueber die Bereitung eines haltbaren Liquor Aluminii acetici. Von G. Candussio. [2]) Einen haltbaren Liquor Aluminii acetici erhielt Verf., wenn er zuerst Essigsäure und Calciumcarbonat zusammenbrachte, dann das Aluminiumsulfat hinzufügte und nach beendigter Reaction sofort filtrirte. Ausserdem machte Verf. die Erfahrung, dass man ein unbegrenzt haltbares Präparat dadurch erhält, dass man das Calciumcarbonat durch die entsprechende Menge Baryumcarbonat ersetzt. Nach Verf. Ansicht beruht dies darauf, dass das Baryumcarbonat eine kräftigere Energie der Schwefelsäure gegenüber besitzt, wodurch die allotropische Erscheinung des Gelatinirens der essigsauren Thonerdelösung gänzlich verhütet werden kann.

Liquor Aluminii subacetici ex tempore paratus. Athenstaedt & Redeker in Hemelingen bei Bremen bringen jetzt Aluminium subsulfuricum solutum und Calcium aceticum solutum in den

1) Monit. scientifique 632. 2) Pharm. Post 1898, No. 25. Sonderabdruck.

Verkehr. Durch Mischen gleicher Gewichtstheile dieser Lösungen soll nach dem Abpressen des Gypses ein Filtrat erhalten werden, welches mit dem Präparate des D. A.-B. III völlig übereinstimme.

Liquor Aluminii acetici. Von Paul Hamberger[1]). Enthält das zur Verwendung dienende Calciumcarbonat Magnesiumcarbonat — das Calcium carbon. leviss. des Handels enthält davon bis 15 % —, so wird bei der Bereitung des Liqu. Alum. acetic. zwar alles Calcium als Sulfat gefällt, mehr oder weniger der noch vorhandenen Schwefelsäure geht aber als Magnesiumsulfat in Lösung. Es wird daher der Liquor durch den Gehalt an Magnesiumsulfat ein höheres specifisches Gewicht zeigen. Wird ein solcher Liquor verdünnt, so sinkt naturgemäss der Gehalt an Aluminiumoxyd, so dass ein Präparat zwar das vorgeschriebene specifische Gewicht, trotzdem aber niedrigeren Gehalt an Aluminiumoxyd zeigen wird. Es ist daher die Prüfung des Calciumcarbonats auf Magnes. carbon., sowie die Bestimmung des Aluminiumoxyds unerlässlich. Die letztere nach dem D. A.-B. ausgeführt, ist eine zeitraubende, wenn man berücksichtigt, dass das gefällte Aluminiumhydroxyd erst abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen werden muss. Das Aluminiumoxyd lässt sich aber maassanalytisch durch nachstehende Methode, welche in umgekehrter Reihenfolge ausgeführt wird, bestimmen. Es werden bestimmt: 1. der Säuregrad des Liquor Alum. acetic., 2. das in Normalkalilauge lösliche Aluminiumoxyd, 3. die zur Auflösung im Ueberschuss zugesetzte Normalkalilauge.

Ausführung: 10 g Liqu. Alum. acetic. werden mit 20 cc Normalkalilauge und 20 cc Wasser vermischt. A. Der klaren Lösung setzt man so lange Normalsalzsäure hinzu, bis das sich ausscheidende Aluminiumhydroyyd nicht mehr gelöst wird. Die verbrauchten Kubikcentimeter werden vermerkt; sie entsprechen den überschüssig zugesetzten Kubikcentimetern Kalilauge. B. Zu der durch Aluminiumhydroxyd getrübten Flüssigkeit fügt man einige Tropfen Phenolphtaleïnlösung und so lange Normalsalzsäure hinzu, bis die violettgefärbte Mischung rein weiss erscheint. Die hierzu verbrauchten Kubikcentimeter entsprechen genau ebenso viel Kubikcentimetern Normalkalilauge, welche zur Auflösung des Aluminiumoxyds nothwendig sind. C. Der zu 20 cc fehlende Rest der gesammten verbrauchten Kalilauge giebt den Säuregehalt an.

Berechnung: Nach der Gleichung $2\,KOH + Al_2O_3 = 2\,KAlO_2 + H_2O$ entspricht $KOH = \frac{Al_2O_3}{2}$ $56{,}2 = \frac{102}{2} = 51$. 1000 cc Normalkalilauge mithin 51 Al_2O_3, 1 cc 0,051 Al_2O_3.

Die bei B. verbrauchten Kubikcentimeter Normalsalzsäure mit 0,051 vervielfältigt, ergeben den Gehalt von 10 g Liqu. Alum. acet. an Thonerde. In den meisten Fällen erhält man keine voll-

1) Pharm. Ztg. 1898, No. 104.

ständig klare Lösung, wenn man Kalilauge und Liqu. Alum. acet. zusammen mischt, weil letzterer fast immer Spuren von Calcium und Magnesium enthält, und diese sich als unlösliches Calcium- bezw. Magnesiumaluminat ausscheiden. Es empfiehlt sich daher eine kleine Abänderung vorstehender Methode, die darin besteht, dass man 10 g Liqu. Alum. acet. mit 20 cc Normalkalilauge vermischt und die Lösung mit Wasser auf 50 cc ergänzt. Man filtrirt und titrirt 25 cc des Filtrates. Das gefundene Resultat ist dann mit 2 zu multipliciren. Man kann aber auch auf 10 g Liqu. Alum. acet. ungefähr 15 g Zucker zusetzen und nachher die 20 cc Normalkalilauge und die nöthige Menge Wasser. Man erreicht dadurch eine ganz klare Lösung, da sowohl Calcium als auch Magnesium als Saccharate in Lösung gehen. Das Resultat wird dadurch wesentlich nicht geändert. Für das D. A.-B. empfiehlt Verf. folgende Fassung:

„10 g Liqu. Alumin. acet. müssen mit 20 cc Normalkalilauge und mit Wasser auf 50 cc gebracht eine Lösung geben, die durch Ungelöstes nur opaliscirend getrübt ist.

25 cc dieser filtrirten Lösung werden unter Umrühren bis zur bleibenden Trübung mit Normalsalzsäure versetzt. Man füge jetzt einige Tropfen Phenolphtaleïnlösung und so lange Normalsalzsäure hinzu, bis die violette Farbe verschwunden ist. Es müssen hierzu mindestens 2,4 cc Normalsalzsäure erforderlich sein."

Mit 10 g Liq. Alumin. acetic. erhielt Verf. folgende Ergebnisse:

I. nach dem D. A.-B. durch Fällen mit Ammoniak Al_2O_3 0,219. II. durch Eindampfen und Glühen 0,226. III. nach seiner Methode ohne Zucker 0,226. IV. nach seiner Methode mit Zucker 0,228.

Doppelverbindungen von essigsaurer Thonerde mit essigsauren Alkalien, die leicht löslich und haltbar sind, gewinnt Joh. H. J. Athenstaedt in Bremen nach einem patentirten Verfahren (D. R.-P. 94851) dadurch, dass er eine etwa 25 %ige Lösung von basischem Thonerdeacetat der Formel $(CH_3COO)_4Al_2(OH)_2$ mit einer gleichwerthigen Menge eines Alkaliacetats zusammenbringt: $(CH_3COO)_4Al_2(OH)_2 + CH_3COONa = (CH_3COO)_5NaAl_2(OH)_2$. Die gebildeten Doppelsalze lassen sich aus der wässerigen Lösung durch Krystallisation gewinnen. Weder das Natrium noch das Kaliumsalz verliert, bei 105° C. getrocknet, Essigsäure. Die neuen Doppelsalze sollen für medicinische, sowie für technische Zwecke an Stelle der nur in gelöster Form haltbar herzustellenden essigsauren Thonerde Verwendung finden.

Kalium aceticum. A. A. Bonnema [1]) theilt mit, dass er ein Kaliumacetat antraf, welches Baryumacetat (0,8 %) enthielt. Diese Verunreinigung erklärt er sich aus einer Darstellung des Präparates aus Baryumacetat und Kaliumcarbonat. Bonnema schlägt

1) Pharm. Weekbl. 1898. 35. 3.

folgende Prüfungsvorschrift (zum Nachweise von Calcium und Baryum) vor: 10 cc einer 10 %igen Auflösung von Kaliumacetat, welcher einige Tropfen Essigsäure zugefügt worden sind, dürfen weder mit Ammoniumoxalat, noch mit Kaliumchromat einen Niederschlag oder eine Trübung geben.

Liquor Kalii acetici. Bei den Eigenschaften der Kaliumacetatlösung fehlt nach Langkopf im D. A.-B. die Angabe, dass dieselbe neutral sein muss. Die Feststellung der Neutralität geschieht am besten in der 1 = 10 verdünnten Flüssigkeit. Die Prüfung der verdünnten Flüssigkeit giebt genaue Resultate, wohingegen die Prüfung der unverdünnten Flüssigkeit leicht zu Täuschungen Anlass giebt.

Die quantitative Trennung von Essigsäure und Valeriansäure geschieht nach Chapmann [1]) dadurch, dass man die Valeriansäure als Barytsalz bestimmt, welches mit 2 Mol. Krystallwasser erhalten werden kann und in Alkohol unlöslich ist. Man kann das Säuregemisch auch mit Natronlauge neutralisiren und die Natronsalze dann weiter behandeln. Verfasser trennt das valeriansaure Natrium vom essigsauren durch Behandeln mit einer Mischung von 99,50 Th. Aceton und 0,50 Th. Wasser, worin das valeriansaure Salz löslich ist. Durch Auskrystallisiren gelingt es, dasselbe in gut ausgebildeten Krystallen zu erhalten. Aus der wässerigen Lösung konnte das valeriansaure Natron nur durch Eindampfen bis zur Sirupkonsistenz und dann durch Stehenlassen über Schwefelsäure bei 32° erhalten werden.

Acidum trichloraceticum. Von O. Langkopf. Da Trichloressigsäure, mit überschüssigem Natriumcarbonat erwärmt, nur sehr schwierig Chloroform entwickelt, so ist diese Identitätsreaction entweder fallen zu lassen oder aber durch folgende Prüfung zu ergänzen: „1 g Trichloressigsäure bedarf zur Sättigung nicht mehr als 6,1 cc Normalalkalilösung.“

Durch diese Prüfung kann Monochloressigsäure leicht nachgewiesen werden, da 1 g derselben 10,58 cc Normalalkalilösung zur Sättigung erfordert. Da Trichloressigsäure sehr hygroskopisch ist, so könnte auch eine untere Grenze von Normalalkalilösung festgesetzt werden, und schlägt Verf. hierzu 5,8 cc vor, welche 95 % Trichloressigsäure entsprechen.

Eine neue Methode der Darstellung von Zincum valerianicum. Von Lucian Bonaparte zuerst als Ersatzmittel anderer Zinksalze in neuropathischen Fällen eingeführt, wird das valeriansaure Zink für gewöhnlich bekanntlich nach zwei verschiedenen Methoden dargestellt und zwar entweder durch Wechselzersetzung aus neutralem Ammoniumvalerianat und Zinkacetat oder durch Lösung von frisch gefälltem oder mit Alkohol zum dünnen Brei angeriebenem Zinkoxyd in Baldriansäure ($C_5H_{10}O_2 + H_2O$). Vitali [1]) empfiehlt, um manche bei dieser Bereitungsart vor-

1) Chem. Ztg. 1898, No. 92.
2) Bollet. chimic. farmac. 1898, S. 290.

kommende Unannehmlichkeiten zu vermeiden, folgendes Verfahren: 100 Th. reines, völlig trocknes Natriumvalerianat einerseits und 117 Th. reines krystallisirtes Zinksulfat andererseits werden in möglichst wenig warmem Wasser gelöst. Beide Lösungen werden gemischt, im Wasserbade bei höchstens 70° eingetrocknet, der Rückstand mit 95 %igem Alkohol bei höchstens 70° so lange extrahirt, bis einige Tropfen nach dem Eindampfen keinen Rückstand hinterlassen. Dann wird die Lösung wieder bei höchstens 70° concentrirt und zum Krystallisiren gebracht. Das erzielte Salz ist farblos und absolut rein. In Wasser gelöst wird es mit Baryumchlorid nicht getrübt und eingeäschert giebt es einen Rückstand, der nicht alkalisch reagirt.

Ein Beitrag zur Analyse der Seifen von Hefelmann-Steiner[1]).

Fett- und Alkalibestimmung in Seifen und Beurtheilung der Seifenfettsäuren auf Grund des Refraktometers von Huggenberg[2]).

Für die Werthbestimmung von Spiritus aetheris nitrosi hatte F. Dietze eine Methode ausgearbeitet, welche schon von Beuttner[3]) und von Smith[4]) nachgeprüft und für sehr empfehlenswerth erachtet wurde. Neuerdings hat auch Keppler[5]) dieselbe einer sorgfältigen Nachprüfung unterzogen. Er hält sie im Allgemeinen für brauchbar, macht aber darauf aufmerksam, dass die Reduction des chlorsauren Kaliums zu Chlorkalium nicht allein durch salpetrige Säure, sondern auch durch andere leicht oxydirbare organische Verbindungen, z. B. Aldehyde, bewirkt werden kann. Ferner entstehen nach Keppler bei der Reduction des Kaliumchlorats ausser Chlorkalium noch niedere Sauerstoffverbindungen des Chlors, z. B. Chlortrioxyd, chlorige Säure u. s. w. Die Angabe Beuttner's, dass man die Salpetersäure zu der Mischung von Kaliumchloratlösung mit Spiritus aeth. nitrosi erst kurz vor dem Titriren zuzusetzen brauche, weist Keppler als unrichtig zurück; vielmehr sei es unbedingt nöthig, an Dietze's Prüfungsvorschrift, wonach der Salpetersäurezusatz gleich zu Anfang geschehen muss, festzuhalten. An mehreren Beispielen weist er nach, dass man bei der Befolgung des Beuttner'schen Vorschlages viel zu niedrige Zahlen für Aethylnitrit erhält, z. B. statt 1,4 nur 1,01—0,81 %. Keppler fand bei der Prüfung eines Spiritus aetheris nitrosi, welcher nach Dietze's Verfahren geprüft 1,41 g Aethylnitrit in 100 cc enthielt, im Nitrometer (Zersetzung mit KJ) etwas mehr, nämlich 1,56 g Aethylnitrit in 100 cc und kommt zu dem Schlusse, dass trotz der störend wirkenden Nebenreactionen die einfache Bestimmung des Aethylnitrits mittelst chlorsauren Kaliums in der von F. Dietze angegebenen Weise immerhin gute Anhaltspunkte über den Werth eines Spiritus

---

1) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1898, S. 389. 2) Ztschr. f. öffentl. Chemie 1898, S. 163. 3) d. Ber. 1897, 366. 4) Pharm. Ztg. 1898, No. 54. 5) Süddeutsche Apoth.-Ztg. 1898, No. 60.

aetheris nitrosi liefern kann. Volle Gleichwerthigkeit beider Methoden, wie sie Smith angenommen hatte, darf seinen Erfahrungen nach aber nicht beansprucht werden.

Die Prüfung von Spiritus aetheris nitrosi auf den Gehalt an Aethylnitrit geschieht zweckmässig nach einer verhältnissmässig einfachen gasvolumetrischen Methode, bei welcher jeder Verlust an NO durch Oxydation an der Luft vermieden wird. Man bedient sich hierzu des von Allen[1]) empfohlenen Nitrometers.

Die Prüfung und Darstellung von Amylium nitrosum behandelte eine Arbeit von Fischer und Anderson[2]). Wie Salpetergeist, so lässt sich auch Amylium nitrosum in alkoholischer, etwa 5 %iger Lösung sowohl auf gasometrischem Wege, als auch mittelst der Verseifungs- und Oxydationsmethode quantitativ bestimmen. Am besten eignet sich dazu, weil sie die genauesten Resultate ergiebt, die sogen. Verseifungsmethode, doch ist die gasometrische Methode bequemer und giebt für die Praxis genügend genaue Resultate. Für die Darstellung von Amylium nitrosum purum empfehlen die Verfasser die Vorschrift der U. S. Pharmacopoeia für Spiritus aeth. nitrosi unter Berücksichtigung des verschiedenen Aequivalentgewichtes für Amyl- und Aethylalkohol. Das Rohproduct wird rectificirt, die bis 100° übergehenden Antheile aufgefangen, gewaschen, neutralisirt und rectificirt. Bei der Rectification wird nur der Theil als Amylnitrit gesammelt, der zwischen 95—100° übergeht. Aus 98,3 g Amylalkohol wurden 118 g Rohproduct erhalten, welches 48 g rectificirtes sogen. reines Amylnitrit lieferte.

Die Prüfung von Amylium nitrosum auf den Gehalt an Amylnitrit, für welches das D. A.-B. eine directe Gehaltsbestimmung nicht vorschreibt (ausser Siedepunkt und spec. Gew.), lässt sich nach Smith ebenfalls mittelst des von Dietze angegebenen Verfahrens ausführen. Einen graduirten Cylinder von 100 cc Inhalt füllt man theilweise mit Alkohol an, setzt den Stopfen auf und wägt, fügt 5—6 g Amyl. nitros. zu und wägt wieder, füllt den Cylinder mit Alkohol auf 100 cc auf und behandelt 10 cc der Mischung, wie bei Spir. Aeth. nitros. angegeben, mit 20 cc Wasser, 10 cc Kaliumchloratlösung und 10 cc Salpetersäure, versetzt mit 20 cc Silberlösung und titrirt nach Zugabe der Eisenoxydsalzlösung mit Rhodanlösung zurück. 1 cc der verbrauchten 1/10-Silberlösung entspricht 0,0351 g Amylnitrit. Smith hat in amerikanischen Präparaten nur 85—94 % Amylnitrit gefunden (in einem Falle sogar nur etwa 19 %). Da das D. A.-B. reines, also annähernd 100 %iges Amylnitrit vorschreibt, so dürfte die Bestimmung von Siedepunkt und spec. Gew. in der Regel für uns genügen.

Nachweis von Formaldehyd. Eine neue Reaction auf Formaldehyd beschreibt Vitali[3]). Wenn man zu einer Formaldehyd-

---

1) Pharm. Ztg. 1898 (Abbldg.). 2) Pharm. Archives 1898, No. 10.
2) Bollet. chimic. farmaceutic 1898, S. 321.

lösung eine nicht concentrirte Phenylhydrazinlösung zusetzt, so bildet sich nach Maassgabe des Formaldehydgehaltes früher oder später ein weisslicher, milchiger Niederschlag, ähnlich dem fein ausgeschiedenen Schwefel, der sich nach und nach theils an den Gefässwänden, theils am Boden als gelblicher Bodensatz abscheidet, theils suspendirt bleibt. Nach und nach wird die Flüssigkeit gelb, schneller bei dem Erhitzen, schliesslich rothgelb. Nach 3 Stunden tritt die Reaction selbst bei $^1/_{100000}$ % Formaldehyd ein. Der Niederschlag ist amorph; aus seiner alkoholischen, nöthigenfalls filtrirten Lösung gewinnt man prismatische oder rhombische Tafelkrystalle, ähnlich dem Harnstoffnitrat oder Cholesterin. Lässt man die Formaldehyd- und Phenylhydrazinmischung zwischen Uhrgläsern langsam verdunsten, so entsteht ein fester gelblicher Rückstand, der später roth wird. Gewaschen mit Wasser und mit warmem Alkohol behandelt, entsteht eine gelb gefärbte Flüssigkeit, die mit wenig Eisenchlorür leicht erhitzt, einen braunen Niederschlag giebt, während die abfiltrirte Flüssigkeit purpurroth erscheint. Mit Platinchlorid entsteht eine orangerothe Färbung, mit concentrirter Schwefelsäure eine kirschrothe, mit Salpetersäure, in kleinen Quantitäten zugesetzt, um Erhitzung zu vermeiden, dessgleichen; erwärmt macht die Farbe einer schwarz violetten Platz, die beim Wasserzusatz rothviolett wird.

Simon beobachtete, dass, wenn man zu einer Phenylhydrazinlösung Nitroprussidnatrium, Trimethylamin und einen Ueberschuss von kaustischem Kali zusetzte, eine azurblaue Färbung entstand, was ihn veranlasste, diese Reaction zur Entdeckung dieses Hydrazins zu benutzen. Rimini erhielt dieselbe Reaction, wenn er statt Trimethylamin Formylaldehyd anwandte und er konnte nachweisen, dass sie nur auf einer Beimengung des letzteren zu dem Handelstrimethylamin beruhte. Vitali hat beobachtet, dass die Reaction vortrefflich eintritt, wenn, nachdem eine Trübung beim Zusatz von Phenylhydrazin eingetreten ist, geschwind das Nitroprussid zugesetzt wird. Wartet man aber mit dem Zusatz bis eine gelbliche Färbung eingetreten, oder erwärmt man etwas, so treten verschiedene Färbungen ein, von grün bis gelb wechselnd. Aethylaldehyd giebt die Reaction nicht, ja er hindert, wenn er in nicht unbedeutender Menge vorhanden ist, den Eintritt der Reaction.

Die Gehaltsbestimmung von Formaldehyd mittelst Ammoniak giebt nach Kebler[1]) falsche Resultate, wenn man nicht genügend lange Zeit zur Bildung des Hexamethylentetramins verstreichen lässt. Er fand zwischen den Zeiträumen von 15 Minuten und 6 Stunden Unterschiede von 16 bis 37,5 % und hält eine sechsstündige Einwirkung des Ammoniaks auf den Formaldehyd für unerlässlich. Das D. A.-B. schreibt bekanntlich einstündiges Stehen vor.

1) Americ. Journ. of Pharm. 1898, No. 9.

Ein neues Verfahren zur *quantitativen Bestimmung von Formaldehyd* haben O. Blank und H. Finkenbeiner[1]) beschrieben. Dasselbe beruht auf der Oxydation von Formaldehyd mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Lösung zu Ameisensäure und Zurücktitriren der nicht verbrauchten Natronlauge. In einem Wägegläschen abgewogene 3 g der Formaldehydlösung (bei festem Formaldehyd 1 g) werden in 25 cc doppelt normaler Natronlauge eingetragen, welche sich in einem hohen Erlenmeyer-Kolben befindet. Gleich darauf werden allmählich (in etwa 3 Minuten) 50 cc reines Wasserstoffsuperoxyd von 2,5—3 % durch einen Trichter hinzugefügt, worauf man nach 2—3 Minuten langem Stehenlassen den Trichter mit Wasser gut abspült und die nicht verbrauchte Natronlauge mit doppelt normaler Schwefelsäure zurücktitrirt unter Benutzung von Lackmustinctur als Indicator. Bei Bestimmung verdünnterer als 30 %iger Lösung muss man behufs Beendigung der Reaction etwa 10 Minuten nach Zugabe des Wasserstoffsuperoxyds stehen lassen. Letzteres ist auf Säuregehalt zu prüfen und eventuell ein solcher in Rechnung zu ziehen. Die Reaction erfolgt unter Erwärmung und Aufschäumen nach der Gleichung:

$$2H.COH + 2NaOH + H_2O_2 = 2H.COONa + H_2 + 2H_2O.$$

Den Procentgehalt an Formaldehyd erhält man direct durch Multipliciren der Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Natronlauge bei Anwendung von 3 g Aldehyd mit 2, von 1 g festem Formaldehyd mit 6.

Zur Verwendung alkalischer *Formaldehydlösung in der quantitativen Analyse* machte Vanino[2]) Mittheilungen. Gold: Formaldehyd wirkt bei gewöhnlicher Temperatur äusserst langsam auf Goldlösung ein. Versetzt man jedoch die Lösung mit käuflichem Formalin und mit einigen Tropfen Natronlauge und erwärmt einige Minuten auf dem Wasserbade, so wird das Gold quantitativ abgeschieden. Man filtrirt es ab und trocknet es nach dem Auswaschen mit Wasser und Alkohol bei 180° oder glüht es vorsichtig in einem Porzellantiegel. Silber wird gleichfalls leicht durch alkalische Formaldehydlösung aus seinen Lösungen quantitativ metallisch gefällt. Auch lässt sich Chlorsilber durch Formaldehyd und Natronlauge quantitativ in metallisches Silber umwandeln.

Formaldehyd und öffentliche Desinfectionen von F. Abba und A. Rondelli[3]).

Ueber neuere Methoden zur Desinfection grösserer Räume mittelst Formaldehyd von Dieudonné[4]).

Die Wohnungs-Desinfection durch Formaldehyd von C. Flügge[5]).

1) Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 1898, 2979. 2) ebenda, 31, 1763. 3) Zeitschr. f. Hygiene und Infectionskrankh., I. Heft, S. 49; d. Apotheker-Ztg. 4) Apoth.-Ztg. 1898, S. 41. 5) Ztschr. f. Hyg. u. Infkkr. 1898, B. XXIX, S. 276; d. Apoth.-Ztg. 1898.

Zum Verhalten des Formaldehyds im geschlossenen Raum und zu seiner Desinfectionswirkung von Peerenboom [1]).

Vorrichtung zum Vertheilen von Formaldehyddämpfen. Um die Vertheilung von Formaldehyddämpfen für Desinfectionszwecke zu erleichtern, wird eine alkoholische oder andere geeignete Lösung von Formaldehyd mit einer Flüssigkeit, wie z. B. Aethylchlorid, gemischt, welche einen sehr niedrigen Siedepunkt und keine chemische Wirkung auf Formaldehyd bei gewönlicher Temperatur besitzt. Die Mischung wird in Gefässe eingeschlossen, welche mit einem Zerstäuber oder einer Düse versehen sind, wodurch das Austreiben jeder gewünschten Quantität ermöglicht wird. Engl. Pat. 20622.

Ueber Versuche mit einigen Apparaten zur Formalin-Desinfection von Elsner und Spiering [2]).

Desinfection mittelst Glykoformal von Walter und Schlossmann [3]).

Raumdesinfection vermittelst Glykoformal von O. Kausch [4]).

Unangenehme Wirkung des Formalins. In „Science" wird darauf aufmerksam gemacht, dass das Formalin keineswegs so harmlos ist, wie man gewöhnlich annimmt, indem nämlich beim häufigen Arbeiten mit dem Mittel, so beim Mikroskopiren etc. die Haut der Finger austrocknet, verhärtet, abschuppt und die Finger schmerzhaft werden. Es können sogar schwere Hauterkrankungen eintreten. Auch für die Augen ist der Formalindampf äusserst schädlich, oft entzündungerregend [5]).

Desinfection mittelst polymerisirten Formaldehyds, (D. R.-P. No. 99080) von Georg Krell in Hüsten i. W. und Max Elb in Dresden. Der polymerisirte Formaldehyd wird entweder in Pulverform oder in gepressten Stücken mit einer Glühmasse aus salpetergetränkter Kohle, deren Verglühungstemperatur unter der Entzündungstemperatur des vergasten Aldehyds liegt, in Verbindung gebracht. Der durch die Reactionswärme der Glühmasse verdampfende Aldehyd wird der Luft des zu desinficirenden Raumes zugeführt. Der Glühmasse, welche in Napfform zur Aufnahme der entsprechend gestalteten Trioxymethylentäfelchen oder in Kerzenform, deren Seele der feste Formaldehyd bildet, angewendet wird, können ebenso wie dem Aldehyd gasentwickelnde Mittel, z. B. doppeltkohlensaures Natrium, zugemischt werden, damit die Vertheilung des Formaldehydgases noch kräftiger wird.

Sterilisiren von Jodoform mit Paraformaldehyd. Um das Jodoform zu sterilisiren, wird dasselbe entweder mit festem polymerisirten Formaldehyd vermischt, oder mit gelöstem Formaldehyd zusammengebracht und das Lösungsmittel verdunstet, wobei Paraformaldehyd in dem Jodoform zurückbleibt [6]).

---

1) Hygien. Rundsch. 1898, S. 769; durch Apoth.-Ztg. 1898.
2) Deutsche med. Wochenschr. 1898, S. 728. 3) Journ. f. pract. Chem. 1898, H. 3 u. 4; durch pharm. Centralh. 1898, S. 284. 4) Pharm. Centralh. 1898, 634. 5) Nach Nat. Drugg. 6) D. R.-P. 95465; Chem. Ztg. 1898, S. 62.

Desinfections- und Arzneimittel aus Formaldehyd. Für therapeutische Zwecke, sowie als Desinficiens und als Conservirungsmittel geeignete Formaldehydverbindungen werden erhalten, indem man Formaldehyd oder Trioxymethylen zu einer Lösung von Rohrzucker, Milchzucker oder einem anderem Zucker der Rohrzuckergruppe giebt und dann bei einer Temperatur unter 50° C. verdampft, wobei ein die Verbindung $C_{12}H_{21}O_{10} . CH_2O$ enthaltender Syrup resultirt, welcher unterhalb 60° C. weiter concentrirt werden kann. Die neuen Verbindungen zerfallen beim Erhitzen auf 50 bis 60° C. in Formaldehyd und Zucker, und ebenso entwickeln sie Formaldehyd an feuchter Luft. Ein Zusatz von Haloïdverbindungen des Natriums, Calciums oder Ammoniums oder von Kaliumbitartrat macht die Verbindung beständiger, so dass man sie im Vakuum zur Trockene verdampfen kann. (Engl. Pat. 6653). H. Oppermann und R. Goehde, Berlin.

Lanoform. Von der Firma Walter Weiss, Apotheker in Berlin SO, werden unter der Bezeichnung „Lanoform" verschiedene Präparate in den Handel gebracht, welche eine Verbindung von Formaldehyd mit Fettkörpern (Lanolin?) zur Grundlage haben und 1 % wirksamen Formaldehyd enthalten sollen. Letzterer kommt erst bei Körpertemperatur zur Geltung, wodurch die Präparate eine stetige, allmähliche Einwirkung auf die Keime erlangen. Popp und Becker in Frankfurt a. M. haben Lanoformstreupulver und Lanoformcrême der obengenannten Firma einer genauen Prüfung unterzogen und fassen die Ergebnisse dahin zusammen: „Die Lanoformpräparate (Streupulver und Crême) zeigten gegenüber Eiterbacterien und Erysipelkokken eine, namentlich bei Körperwärme, allmählich sich steigernde antiseptische und desinficirende Wirkung, welche grade mit Rücksicht auf die vielseitige Verwendbarkeit der Präparate einer besonderen Beachtung werth erscheint".

Zum Nachweis von Aethyl-Aldehyd in wässrigen und alkokolischen Flüssigkeiten, Aether, Aceton u. dergl. empfiehlt L. Simon [1]) den Zusatz weniger Tropfen einer Mischung von Nitroprussidnatrium und wässrigen Trimethylamin. Bei Gegenwart von Aldehyd färbt sich die Flüssigkeit blau, doch verschwindet nach einiger Zeit diese Färbung wieder. Nach Zusatz von Kaliumcarbonat wandelt sie sich in roth um und verschwindet, wenn Ammoniak zugefügt wird. Andere Aldehyde und Ketone geben diese Reaction nicht.

Ueber eine volumetrische Bestimmung des Aethylaldehyds berichtete Rocques [2]) in der Pariser Acad. de sciences.

Ueber merkwürdige physikalisch-chemische Eigenschaften des Chloralhydrates und deren Verwendung in der pharmaceutisch-chemischen Analyse von E. Schaer [3]). Das Chloralhydrat ist in physikalisch-chemischer Richtung ganz besonders ausgezeichnet:

1) Soc. chim. de Paris, Bull. comm. 1898, 1. 2) Pharm. Ztg. 1898, 791. 3) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1898, S. 402.

1. durch seine Löslichkeit in chemisch sehr heterogenen Flüssigkeiten, wie z. B. Wasser, Alkohol, Chloroform, Benzol, fetten und äther. Oelen etc.; 2. durch das intensive Lösungsvermögen seiner concentrirten, d. h. 60–80 %igen wässerigen Lösungen gegenüber einer grossen Zahl sehr verschiedener Körper anorganischer und organischer Natur, unter denen von besonderem pharmaceutischen Interesse sind: Alkaloide und deren Salze, Harze. Gummiharze, Aether, fette Oele, verschiedenste Farbstoffe etc., (während andererseits einige wenige Substanzen, wie z. B. reiner Kautschuk und Guttapercha, Indigblau, Wachsarten, Cellulose, so gut wie unlöslich sind); 3. durch die Eigenschaft, mit einer grösseren Zahl verschiedener organischer Substanzen, wie z. B. Stearoptenen, Phenolen, organischen Säuren, Alkaloïden etc. sich zu verflüssigen, wobei als Regel gelten kann, dass die mit Chloralhydrat sich verflüssigenden Stoffe an und für sich in concentrirter Chlorallösung ausserordentlich leicht löslich sind; 4. durch die Fähigkeit, bei Stärke, welche in Chlorallösung wirklich gelöst ist, die Eigenschaft der Jodamylumbildung durch Jodzusatz aufzuheben, während andererseits in einer röthlich gefärbten jodhaltigen Stärke-Chlorallösung durch Aufschichten von etwas Wasser nach kurzer Zeit an der Grenzschicht auffälligste blaue Färbung durch nachträgliche Jodamylumbildung auftritt. Die Stärke wird im Kontakt mit concentrirter Chlorallösung in Amylogen, teilweise in Amylodextrin übergeführt, während Dextrin und Zucker nicht gebildet werden. Bezüglich der zahlreichen Anwendungen der Eigenschaften des Chloralhydrates in pharmaceutisch-chemischer Hinsicht verweist Verf. auf eine demnächst erscheinende ausführliche Abhandlung.

Verhalten von Chloralhydrat zu Schwefelammonium. Nach Beobachtungen von Lesinsky und Gundlich[1]) liefert eine wässrige Chloralhydratlösung mit gelbem Schwefelammonium nach einiger Zeit einen Niederschlag. Die Zeitdauer, nach welcher derselbe erscheint, ist abhängig von der Temperatur der Lösungen; ebenso fällt die Färbung des Niederschlages je nach der Concentration nicht gleichmässig aus. Es wäre nicht ausgeschlossen, dass diese Reaction als ein Kriterium für die Reinheit des Chloralhydrats dienen kann.

Explosionsgefahr bei plötzlicher Polymerisation von Chloralanhydrid. Im Rép. de Pharm. 1898, 26 findet sich eine interessante Mittheilung über die spontane Explosion von Chloral. Die ziemlich klare Flüssigkeit, welche sich in einer hermetisch verschlossenen Glasflasche befand, hatte bereits seit Jahresfrist als Demonstrationsobject in der Vorlesung gedient. Die Flasche wurde an einem vor directem Sonnenlichte geschützten Platze bei 20 bis 22° C. aufbewahrt und trotzdem fand man sie eines Tages vollständig zertrümmert vor. Die Glassplitter waren in einem Umkreise von 2–2½ m weit zerstreut und rings umher lag auf dem Tische eine feine Schicht von weissem Metachloral. Wahrschein-

1) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1898, S. 690.

lich wurde die Erscheinung durch eine plötzliche Polymerisation verursacht, die von so hoher Temperaturentwickelung begleitet war, dass die entstehenden Chloraldämpfe die Flasche zerschmetterten. Dieselbe ist hauptsächlich deshalb so auffallend, weil im Allgemeinen die Polymerisation des Chlorals zu Metachloral äusserst langsam verläuft und meist mehrere Jahre beansprucht.

Verbindungen von Chloral mit Formaldehyd stellte A. Pinner [1]) dar. Löst man Chloralhydrat in etwas mehr als der äquimolekularen Menge 40 %iger Formaldehydlösung und setzt auf 100 Th. Chloralhydrat etwa 60 Th. conc. Schwefelsäure hinzu, so scheidet sich eine Verbindung von Chloralhydrat mit Formaldehyd als farbloses Oel aus. Dieselbe konnte jedoch noch nicht untersucht werden, weil alle Bemühungen, sie zu reinigen, scheiterten. Setzt man aber etwa 350 Th. Schwefelsäure hinzu, so befindet sich die Oelschicht oberhalb, es scheiden sich bald feine Nadeln aus und nach 24 Stunden ist die ganze Oelschicht krystallinisch erstarrt. Diese Masse besteht aus 3 Verbindungen, einer in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslichen, bei 189° schmelzenden, in rhombischen Prismen krystallisirenden Verbindung aus gleichen Molekülen Chloral und Formaldehyd $C_2HCl_3O + CH_2O = C_3H_3Cl_3O_2$. Derselben kommt aber die verdoppelte Molekularformel $C_6H_6Cl_6O_4$ zu. Ferner aus einer zweiten Verbindung in bei 129° schmelzenden rhombischen Blättern, zusammengesetzt: $2C_2HCl_3O + CH_2O = C_5H_4Cl_6O_3$, welche in den Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser, weit löslicher ist, und drittens aus einer in den Mutterlaugen verbleibenden harzigen Substanz, die noch nicht mit Sicherheit erkannt werden konnte. Diese Verbindungen sind keine Aldehyde,. besitzen kein Hydroxyl (sind unlöslich in Alkalien und reagiren auch bei anhaltendem Kochen mit Essigsäureanhydrid nicht) und zeichnen sich durch sehr grosse Beständigkeit aus. Sie sind unlöslich in Wasser, in Säuren und Alkalien. Kocht man die hochschmelzende Verbindung $C_6H_6Cl_6O_4$ in eisessigsaurer Lösung mit Zinkstaub, so erhält man daraus eine bei 87° schmelzende Verbindung $C_6H_8Cl_4O_4$, welche durch Zinkstaub nicht mehr verändert wird. Ebenso erhält man aus der bei 129° schmelzenden Substanz $C_5H_4Cl_6O_3$ nur eine bei 68° schmelzende Verbindung $C_5H_6Cl_4O_3$.

Chloralum formamidatum. Nach Langkopf fehlt im D. A.-B. die Angabe, dass Lösungen von Chloralformamid unter Ausschluss von Erwärmen hergestellt werden müssen, da die Verbindung schon bei 60° in ihre Componenten zerfällt.

Amylenchloral; von G. Fuchs und E. Koch [2]). Unter geeigneten Bedingungen vereinigen sich moleculare Mengen Chloral und Amylenhydrat zu einem Alkoholat, dem Dimethyläthylcarbinolchloral (Amylenchloral), nach der Gleichung:

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1898, 31, 1926.
2) Münch. med. Wchschr. 1898, S. 1173.

$$\begin{array}{l} C{\equiv}Cl_3 \\ |\quad /\!\!/ O \\ C \\ \quad\diagdown H \end{array} + \begin{array}{c} CH_3 \quad CH_3 \\ \diagdown\;\diagup \\ C{-}OH \\ | \\ C_2H_5 \end{array} = \begin{array}{l} C{\equiv}Cl_3 \\ | \quad /H \qquad CH_3 \quad CH_3 \\ C{\leftarrow}OH \qquad \diagdown\;\diagup \\ \quad\diagdown O{-\!\!-\!\!-\!\!-}C \\ \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad C_2H_5 \end{array}$$

Diese Verbindung ist eine farblose, ölige Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,24, eigenem kampherartigen Geruch und kühlend brennendem Geschmack. Die Flüssigkeit ist in kaltem Wasser unlöslich; bei anhaltendem Kochen wird sie unter Zersetzung gelöst. Mit Alkohol, Aether, Aceton, fetten Oelen etc. ist sie in jedem Verhältniss mischbar. Nach den Untersuchungen der Verff. ist das Amylenchloral ein gutes Hypnoticum, welches unseren gebräuchlichen Schlafmitteln in seiner prompten Wirkung zum mindesten an die Seite gestellt werden kann. In der Wirkung am nächsten steht das Chloralhydrat, das aber vom Amylenchloral durch die bedeutend geringere Giftwirkung übertroffen wird, was auf die allmählich eintretende und langsam verlaufende Spaltung desselben im Organismus zurückzuführen ist. Wie Versuche zeigten, unterstützt die Gegenwart von Salzsäure die Chloralcondensation, es kann daher die Spaltung nicht im sauren Magensafte, sondern erst nach der Resorption in der alkalischen Blutbahn stattfinden. Dargestellt wird das Präparat von der chemischen Fabrik Rhenania in Aachen.

Darstellung von Amylenchloral (Dimethyläthylcarbinolchloral). Amylenhydrat wird mit etwas mehr als der berechneten Menge Chloral versetzt. Arbeitet man hierbei mit kleinen Mengen, so muss die Reaction durch vorsichtiges Erwärmen eingeleitet werden; bei Mengen von 100—200 g tritt die Reaction von selbst ein, bei noch grösseren Mengen muss sie durch Abkühlen gemässigt werden. Um gute Ausbeuten zu erlangen, darf während der Reaction die Temperatur 70° nicht übersteigen, weil die Reaction sonst in anderer Richtung verläuft und ein in Wasser lösliches Product erzielt wird, das keinen einheitlichen Charakter besitzt. Nach dem Erkalten wird die erhaltene Substanz 2—3 mal mit Wasser gewaschen und dann 2—3 Tage über Chlorcalcium getrocknet. Chem. Fabr. Rhenania. D. R.-P. 99 469.

Zur Bestimmung von Aceton und Erkennung aliphatischer Amine. Malerba fand, dass einige Tropfen Dimethylparaphenylendiaminlösung in Gegenwart von Aceton eine rothe Färbung entstehen lassen, die auch tiefer wird und spektroskopisch zwei charakteristische Linien zwischen D und E giebt. Daraufhin versuchte Enrico Rimini[1]), ob analoge Erscheinungen auch bei den Fettsäureaminen eintreten. Sie blieben aus, traten aber ein, wenn eine 10 %ige Acetonlösung mit Aethylendiamin unter Zu-

1) Annal. di Farmacoterapia 1898, 193.

fügung einiger Tropfen von Nitroprussidnatriumlösung oder Isoputrescin behandelt wurden. Noch bessere Resultate erzielt man durch Anwendung eines Monamins, und zwar erhält man eine rubinrothe, langandauernde und intensiver werdende Färbung, die mit Essigsäure sich in ein tiefes Violett verwandelt. Diese Reaction tritt ein bei Monomethyl- und Aethylamin, Propyl-, Isobutyl- und Allylamin und mit deren Chlorwasserstoffverbindungen, bei grossen Verdünnungen aber unter der Bedingung, dass man nicht zu viel Alkali zusetzt, was den Eintritt der Legal'schen Reaction zur Folge haben könnte, die sich ebenso wie die Nobel'sche als braune Färbung zeigt. Anilin und Phenylhydrazin geben die Reaction nicht leicht, Benzylamin und die secundären Amine zeigen dagegen nur die Legal'sche Färbung. Ebenso wenig geben Körper aldehydischer Natur oder Ketone die rothe Färbung, wohl aber die Brenztraubensäure. Die Acetonreaction tritt noch bei einem Acetongehalte von 0,001 ein und wird durch die Anwesenheit von Alkohol und Aethylaldehyd nicht gehindert. Im Harne ist die Färbung rothweinroth. Ihr schnelles Entstehen und die Beständigkeit unterscheiden sie genügend von der Legal'schen Reaction. Auf diese Beobachtungen gestützt drehte Rimini die Reaction um und folgerte, dass, wenn in einer Lösung eines Amins, Nitroprussids und Aldehyds eine blaue Färbung entsteht, eine secundäre Base anwesend ist. Entsteht dagegen mit Aceton eine rothe Färbung, die mit Essigsäure violett wird, so ist auf eine primäre Base zu schliessen, und bleiben beide Reactionen aus, so darf man eine tertiäre Base vermuthen.

Acetonchloroform, eine farblose, krystallinische Verbindung des Acetons mit Chloroform (nicht zu verwechseln mit der handelsüblichen Bezeichnung Acetonchloroform für aus Aceton gewonnenes Chloroform), wurde von Willgerodt und Geniese[1]) weiter studirt und in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften näher beschrieben.

Darstellung von Bromderivaten des Acetons. D. R.-P. No. 98009 von L. Lederer in Sulzbach, Oberpfalz. Bei der Einwirkung von Brom auf Acetondicarbonsäure erhält man, je nach der Concentration der Acetondicarbonsäurelösung Tetra- oder Pentabromaceton. Es ist hierbei nicht nöthig, die bei der Reaction frei werdende Bromwasserstoffsäure zu binden, da die Bromacetone gegen Säuren beständig sind. Das Tetrabromaceton bildet ein gelblich gefärbtes Oel, welches sich beim Erhitzen unter starker Bromwasserstoffentwicklung zersetzt; da durch Alkalien keine Bromoformabscheidung hervorgerufen wird, so dürfte das symmetrische Tetrabromaceton vorliegen. Das Pentabromaceton bildet farblose Krystalle und schmilzt bei 76°; durch verdünnte Alkalien wird es rasch unter Abscheidung von Bromoform zerlegt. Die Bromderivate des Acetons sollen als Arzneimittel Verwendung finden.

1) Pharm. Ztg. 1898, No. 65.

Darstellung von Jodderivaten des Acetons. D. R.-P. No. 95440 von Leonhard Lederer in Sulzbach, Oberpfalz. Jod, zu einer wässerigen Lösung von Acetondicarbonsäure gesetzt, bleibt ohne Einwirkung. Wird dagegen die mit Jod versetzte Lösung gelinde erwärmt, so findet unter Kohlensäureentwicklung eine Reaction statt; hierbei gelingt es indessen kaum, die Reactionsproducte zu fassen. Dies ist jedoch nach der vorliegenden Erfindung möglich, wenn man dem Reactionsgemisch eine den auftretenden Jodwasserstoff bindende Substanz, am besten Jodsäure, zufügt und so dessen störenden Einfluss beseitigt. Je nach der angewendeten Jodmenge entstehen hierbei verschiedene Jodproducte des Acetons (Perjod-, Pentajod-, Tetrajodaceton u. s. w.). Das Perjodaceton bildet ein hellgelbes krystallinisches Pulver, das gegen 78° schmilzt und beim Kochen mit Wasser unter Jodabspaltung in Penta- bezw. Tetrajodaceton übergeht. Die meisten organischen Lösungsmittel (Alkohol, Aether) spalten ebenfalls Jod aus ihm ab. Durch verdünnte Natronlauge wird es bereits in der Kälte unter Jodoformbildung zerlegt. Aehnlich verhält sich auch das Pentajodaceton; es schmilzt gegen 164°. Das Dijodaceton schmilzt bei 65—66°.

Gewinnung von Acetonöl, im besonderen von Methyläthylketon aus den Wollwaschwässern. Mit dem Namen „Acetonöl" bezeichnet man höhere Ketone, z. B. Methyläthylketon, Methylpropylketon u. s. w., deren Gemisch nach der Trennung des Acetons als öliger Rückstand bei Fabrikationsbetrieben erhalten wird. Zur Gewinnung solcher Oelgemische schlägt nun P. Buisine [1]) die Wollwaschwässer vor. Man sättigt die freie, flüchtige Fettsäuren enthaltenden Wässer mit Kalk, verdunstet die Lösung der entstandenen Kalksalze zur Trockne und unterwirft die vollkommen trockenen Kalksalze der trockenen Destillation. Man gewinnt so ca. 45—50 % (von dem Gewicht der angewandten Kalksalze) einer leicht gefärbten Flüssigkeit von penetrantem Geruch und scharfem, brennendem Geschmack. Die Dichte beträgt 0,838. Es ist die gewonnene Flüssigkeit zum grossen Theil in Wasser löslich, in allen Verhältnissen löslich in Alkohol und Aether. Bei der Rectifikation ergaben sich Oelgemische von 56—200° und darüber. Durch wiederholte Destillation lassen sich aus diesem Oelgemisch ca. 60 % Methyläthylketon isoliren, dessen grosse Menge sich durch den reichen Gehalt der Wollwaschwässer an Propionsäure erklärt. Wollwaschwässer von 11° Baumé liefern pro Cubikmeter ca. 15 Liter Acetonöl. Es liessen sich hiernach allein aus den Wollwaschwässern in den Orten Roubaix und Tourcoing pro Tag ca. 10000 kg Acetonöl gewinnen. Ein derartiges Acetonöl könnte als gutes Denaturirungsmittel für den Alkohol dienen, da bereits die geringe Menge von 1—2 % einen ausgesprochen scharfen Geruch und Geschmack bedingen und die geringe Differenz zwischen den Siedepunkten des Alkohols und des Methyläthyl-

---

1) Compt. rend. 126. 351. vergl. d. Ber. S. 292.

ketons eine Trennung dieser beiden Stoffe durch Destillation ausschliessen.

e. Säuren der Formel $CnH_{2n}O_3$, $CnH_{2n}O_4$ u. s. w.

Für die *Bestimmung des Eisengehaltes im Ferrum lacticum* schlägt Dietze[1]) folgendes Verfahren vor: „1 g milchsaures Eisen wird unter gelindem Erwärmen in 5 cc Salzsäure gelöst und die Lösung nach dem Erkalten auf 100 cc aufgefüllt. Davon werden 25 cc mit der Pipette abgemessen, mit 30—35 cc Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000) und, nach dem Verschwinden der rothvioletten Farbe, mit 1 g Jodkalium versetzt. Nach einstündigem Stehen wird mit $^1/_{10}$-Normal-Thiosulfatlösung titrirt, von welcher 8,6—9,2 cc zur Entfärbung verbraucht werden müssen, entsprechend 19,26—20,6 % metallischen Eisens." Ein kleiner Ueberschuss von Permanganat (eigentlich sind nur 27,4 cc erforderlich) schadet auch hier nicht, weil ihn die Milchsäure reducirt.

Jalapinolsäure nennt Kromer[2]) die fettartige Säure, welche bei der Hydrolyse des Harzes der sog. falschen Jalape mit Mineralsäuren erhalten wird. Die nähere Untersuchung derselben charakterisirte sie als Oxyhexadecylsäure $C_{16}H_{32}O_3$ oder Hexadekanolsäure. Sie ist jedoch mit der normalen Hexadekanolsäure nicht identisch, sondern isomer. Sie addirt kein Brom, ist jedoch im Stande, Brom unter Substitution aufzunehmen und ein flüssiges Bromderivat zu liefern. Durch Reduction mit Jodwasserstoff wird die Jalapinolsäure in eine Hexadecylsäure $C_{16}H_{32}O_2$ übergeführt, die mit den bisher bekannten Säuren dieser Formel isomer ist. Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung wird sie in Methyläthylessigsäure, Sebacinsäure und eine anscheinend mit letzterer isomere Säure zerlegt.

Darstellung von Oxalsäure. Sägemehl oder anderes Cellulose haltiges Material wird zuerst getrocknet und durch Erhitzen im Vacuum auf 70° C. von Luft befreit. Heisse Alkalilauge wird dann zugelassen und die Mischung weiter im Vacuum bis auf 180° C. erhitzt, wobei das Fortschreiten der Operation durch Untersuchen von Proben controllirt wird. Gegen Ende des Digestionsprocesses kann eine oxydirende Substanz, wie Wasserstoffsuperoxyd, Natriumsuperoxyd etc., Luft oder oxydirte Luft hinzugelassen werden unter Einhaltung des Vacuums. Das Product wird in Wasser gelöst und mit Kalk behandelt, wodurch fast weisses Calciumoxalat gefällt und das Alkali zur Wiederverwendung in Freiheit gesetzt wird. Durch Behandeln des Calciumoxalates mit Schwefelsäure in gewöhnlicher Weise wird nach einmaliger Krystallisation eine gute weisse Oxalsäure erhalten. G. F. Zacher[3]), Hamburg. Engl. Pat. 2308.

---

1) Süddeutsche Apoth.-Ztg. 1898, 50. 2) Journ. pract. Chemie 1898, 57. 448. 3) Chem.-Ztg. 1898, S. 544.

Haltbare Oxalsäurelösungen für analytische Zwecke erhält man nach Jorissen [1]), wenn man, wie es Riegler bereits vorgeschlagen hat, auf je 1 Liter etwa 50 cc Schwefelsäure zusetzt. Dies ist offenbar die beste Conservirungsmethode, denn sie eignet sich für jede Concentration der Lösung. Selbst $^1/_{100}$-Normaloxalsäure bleibt unter diesen Umständen unverändert. Ein zweites, verhältnissmässig gutes Conservirungsmittel besteht darin, dass man die Lösungen in dunkle Flaschen füllt und sie im Dunkeln aufbewahrt. Sie halten sich dann, besonders wenn zu ihrer Herstellung sterilisirtes Wasser verwendet wurde, bis zu einem halben Jahre unverändert. Den von anderer Seite vorgeschlagenen Zusatz von 1—2 % Borsäure fand Jorissen für ziemlich werthlos. Dass alkoholhaltige Lösungen von Oxalsäure selbst im Dunkeln ihren Titer ändern, darf nicht verwundern, und wurde durch Verfasser bestätigt. Erstens liegt die Annahme der Esterbildung sehr nahe, und zweitens bildet sich nach Jorissen's Untersuchungen unter dem Einfluss des Luftsauerstoffes aus der Oxalsäure und dem Aethylalkohol unter Abspaltung von Kohlensäure auch Aldehyd in geringer Menge: $C_2O_4H_2 + C_2H_6O + O_2 = 2CO_2 + 2H_2O + C_2H_4O$.

Die Anwendung von *normalem Natriumoxalat in der Maassanalyse* empfiehlt Sörensen [2]). Das Natriumoxalat $C_2Na_2O_4$ ist leicht rein zu erhalten. Es ist wasserfrei, lässt sich bei 125 bis 150° trocknen, ist nicht hygroskopisch und deshalb leicht vollständig genau abzuwägen. Zur Einstellung von Permanganatlösungen zieht Verfasser das Natriumoxalat sowohl der kryst. Oxalsäure, die leicht verwittert, als auch dem Ammoniumoxalat, welches auch immerhin eine gewisse Neigung zum Verwittern zeigt, entschieden vor.

Bestimmung der Bernsteinsäure bei Gegenwart von Weinsäure und Milchsäure. Bordas, Joulin und v. Raczkowski [3]) empfehlen nachfolgendes Verfahren. Die Lösung, welche die obenerwähnten 3 Säuren enthält, wird mit einer $^1/_{10}$-Normalkalilauge neutralisirt, indem man die Zahl der Cubikcentimeter der zur Neutralisation nöthigen Lauge zu gleicher Zeit feststellt. Fügt man jetzt zu der neutralisirten Lösung einen Ueberschuss einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silber, filtrirt den Niederschlag und wäscht die Fällung so lange aus, bis ein Tropfen des Filtrates mit neutralem, chromsaurem Kali nun keine Fällung mehr giebt, so bleibt auf dem Filter allein das bernsteinsaure Silber zurück. Nunmehr giebt man die Fällung in ein Glas, fügt zwei Tropfen neutrales Kaliumchromat zu und giebt $^1/_{10}$-Normal-Chlornatriumlösung so lange hinzu, bis die Fällung weiss und die Flüssigkeit gelb gefärbt erscheint. Man lässt nun so lange von einer $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung zufliessen, bis die Flüssigkeit eine rosabraune Färbung annimmt. Zieht man die Zahl der Cubik-

---

1) Pharm. Weekbl. 35. No 26. 2) Ztschr. f. anal. Chemie 1897, 36. 639. 3) Journ. de Pharm. et de Chim. (6) 7, 417.

centimeter Silberlösung von der Zahl der Cubikcentimeter Chlornatriumlösung ab, so erhält man das Volumen der $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung, das nöthig war, um die Menge der in der ursprünglichen Flüssigkeit enthaltenen Bernsteinsäure zu fällen. 1 cc entspricht 0,0059 Bernsteinsäure.

A. Brion [1]) studirte die *Oxydation der stereoisomeren Weinsäuren im thierischen Organismus.* Es ergab sich, dass am vollständigsten und anscheinend im gleichen Maasse im Thierkörper Links-Weinsäure und Mesoweinsäure oxydirt werden, viel weniger die Rechts-Weinsäure und am wenigsten die Traubensäure.

Ueber Alsol. Bekanntlich haben Athenstaedt u. Redeker in Hemelingen bei Bremen dem aus ihrer Fabrik hervorgegangenen *Aluminium acetico-tartaricum* die Bezeichnung „Alsol" beigelegt. Die patentamtlich geschützte Darstellungsweise besteht darin, dass 5 Th. basisch essigsaurer Thonerde mit Hülfe von etwa 2 Th. Weinsäure in entsprechend viel Wasser gelöst werden und die Lösung zur Trockne abgedampft wird. Aus einer conc. Lösung lässt sich das Alsol durch Alkohol ausfällen, ein Beweis für dessen chemische Einheit als Doppelsalz. Je nach der Herstellungsart (eingedampft oder gefällt) enthält das Salz in Procenten: Thonerde (wasserfrei) 23,67 oder 25,35, Essigsäurehydrat 30,77 oder 27,83, Weinsäureanhydrid 27,17 oder 27,78, Wasser 18,18 oder 18,81. Mit gleichviel kaltem Wasser wird eine sauer reagirende Lösung erhalten, die beim Erhitzen weder sich trüben noch gelatiniren darf. Therapeutisch wird Alsol als ein ungiftiges Ersatzmittel für Kaliumchlorat, Carbolsäure und Quecksilberchlorid empfohlen und besonders in 0,5 bis 1 %ige Lösung, welcher zweckmässig etwas reines Glycerin oder Zucker zuzusetzen ist, als Gurgelwasser angewendet. Alsol bringt die eingangs erwähnte Firma der Bequemlichkeit wegen auch in 50 %iger dosirter Lösung in den Handel [2]).

Qualitative Trennung der drei Weinsäuren. Um Rechtsweinsäure, Traubensäure und inactive Weinsäure in Gemischen neben einander bestimmen zu können, hat A. Hollemann [3]) folgendes Verfahren ausgearbeitet: 0,1 g Substanz löst man in 30 cc Wasser, übersättigt mit Ammoniak, erhitzt zum Kochen und fügt Calciumchlorid hinzu. Bei Anwesenheit grösserer Mengen Traubensäure scheidet sich deren Calciumsalz schon aus der heissen Lösung aus, während die Calciumsalze der beiden anderen Säuren erst nach mehrenen Stunden aus der erkalteten Flüssigkeit auskrystallisiren. Beobachtet man die Krystalle unter dem Mikroskop, so erscheinen diejenigen der Rechtsweinsäure als an den Enden abgestutzte Prismen oder bei sehr kleinen Krystallen als gestreckte rechteckige Plättchen. Das Calciumsalz der inactiven Weinsäure krystallisirt gewöhnlich in quadratischen Tafeln, bei schneller Krystallisation auch in breiten rhombischen Blättchen. Das trauben-

1) Ztschr. physiolog. Chemie 1898, 25. 283.
2) Pharm. Centralh. 1898, 90. 3) Chem.-Ztg. 1898, Rep. 134.

saure Calcium bildet gestreckte rhombische Blättchen, die bisweilen sternförmig gruppirt sind. Falls neben viel Traubensäure nur Spuren der beiden anderen zugegen sind, dampft man die Mutterlauge vom traubensauren Calcium ein, worauf die charakteristischen Krystalle der beiden anderen Salze erhalten werden; sind hingegen bei viel Rechts- und inactiver Weinsäure nur geringe Mengen Traubensäure vorhanden, so fällt man erst die Calciumsalze der beiden ersteren und erhält durch Concentration der Mutterlauge das traubensaure Calcium. Zum Nachweise sehr geringer Mengen inactiver Weinsäure fällt man zweckmässig zuerst die beiden anderen Säuren als saure Kaliumsalze aus und scheidet aus dem Filtrate das Calciumsalz der inactiven Weinsäure, wie oben beschrieben, ab. In zweifelhaften Fällen kann man auch die Eigenschaft dieses Salzes, aus schwach essigsaurer Lösung besonders schön zu krystallisiren, mit heranziehen, indem man die Fällung durch Calciumchlorid in verdünnter Salzsäure auflöst, wenig Natriumacetat hinzufügt und dann zur Krystallisation hinstellt,

Für die Salzsäuremethode zur Analyse weinsäurehaltiger Rohmaterialien giebt die chemische Fabrik, vormals Goldenberg, Geromont & Co.[1]) folgende Vorschrift: 6 g fein gemahlene und gepulverte Hefe werden mit 9 cc verdünnter Salzsäure vom spec. Gew. 1,1 bei Zimmertemperatur gleichmässig angerührt und eine Stunde unter öfterem Umrühren stehen gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit verdünnt man mit dem gleichen Volumen Wasser und lässt unter zeitweiligem Umrühren eine weitere Stunde stehen. Die Masse wird dann mit destillirtem Wasser in ein 100 cc fassendes Kölbchen gespült. Nach dem Auffüllen von 100 cc und tüchtigem Umschütteln filtrirt man durch ein trockenes Faltenfilter in ein trockenes Gefäss und misst von dem Filtrate sofort 50 cc in ein Becherglas ab, welches man mit einem Uhrglase bedeckt, nachdem man 18 cc Pottaschelösung (10 cc = 2 g K_2CO_3) hinzugefügt hat. Nun kocht man vorsichtig, und zwar vom Sieden an 10 Minuten lang, bis sich der kohlensaure Kalk pulverig abgeschieden hat. Nachdem das Uhrglas mit Wasser abgespült worden ist, wird der Inhalt des Becherglases durch ein Saugfilter abfiltrirt, das Becherglas mit siedendem Wasser bis zur neutralen Reaction ausgespült, der kohlensaure Kalk auf dem Filter ebenfalls mit siedendem Wasser ausgewaschen und die alkalische Flüssigkeit aus der Kochflasche schlieslich in eine Porcellanschale gebracht. Letztere Flüssigkeit dampft man auf etwa 15 cc ein, versetzt heiss mit 3 cc Eisessig und rührt 5 Minuten lang. Man kann nun die Analyse event. ruhig bis zum nächsten Tage stehen lassen, aber auch sogleich fortsetzen. Ein Stehenlassen ist zu vermeiden, wenn unreine Weinflaschen zur Untersuchung kommen und sich schleimige Ausscheidungen hierbei bilden. Alsdann giebt man

1) Ztschr. f. anal. Chem. 1898, S. 312 u. 382.

100 cc Alkohol von 94—96 % zu und rührt wiederum 5 Minuten lang, bis der entstandene Weinsteinniederschlag, welcher anfangs käsig flockig ausfällt, feinkörnig krystallinisch geworden ist. Den Niederschlag bringt man sofort auf ein konisches Filter, spült die Schale mit Alkohol bis zum Verschwinden der sauren Reaction aus, und wäscht den Niederschlag so lange, bis etwa 30 cc des alkoholischen Filtrates, mit Phenolphthalein versetzt, mit 2—3 Tropfen n/5-Kalilauge eine alkalische Reaction liefern. Der Verbrauch an n/5-Kalilauge darf nur der geringen Acidität des verwendeten Alkohols entsprechen. Schlieslich bringt man den Niederschlag sammt Filter in ein Becherglas, spült den in der Schale haftenden Weinstein mit siedendem Wasser dazu, so dass man etwa 100—120 cc Flüssigkeit hat, welche mit n/2-Kalilauge titrit wird. Die Berechnung bei Weinhefen ist unter Berücksichtigung einer Correctur vorzunehmen. Bei gefundenem Weinsäuregehalt von 20 % sind 0,7 % in Abzug zu bringen und bei (20 + n) % zu rechnen (20 + n) % — (0,7 + n 0,02) % Weinsäure. Bei der Untersuchung von Weinstein und weinsaurem Kalk werden 3 g Substanz ebenfalls mit 9 cc Salzsäure digerirt, die Masse dann auf 100,5 cc verdünnt und von dem Filtrat 50 cc zur Analyse verwandt. Hier fällt bei der Berechnung die Correctur fort. Die n/2-Kalilauge ist auf chemisch reinen Weinstein zu stellen und zwar unter Benutzung desselben Lackmuspapiers, welches bei der Analyse gebraucht wird.

Neue Methode zur Bestimmung der Weinsäure. An Stelle der bisher gebräuchlichen Methode von Goldenberg, bei welcher der gefällte Weinstein oft durch erhebliche Mengen von Pektinstoffen verunreinigt erhalten wird, empfiehlt John Moszczenski[1]) folgendes Verfahren, welches nicht nur jenen Fehler vermeidet, sondern auch schneller zum Ziele führt: 5 g der sorgfältig pulverisirten Substanz, z. B. Hefe, Rohweinstein oder Handelsweinstein, werden kurze Zeit mit verd. Schwefelsäure in ausreichender Menge, doch unter Vermeidung eines erheblichen Ueberschusses, d. h. mit etwa 26 cc 13 %iger Schwefelsäure behandelt und darauf nach sorgfältigem Umschütteln mit so viel 90 %igem Alkohol versetzt, dass das Volum 250 cc beträgt. Dadurch geht sowohl die Weinsäure wie die überschüssige Schwefelsäure in Lösung. Man filtrirt ab und versetzt sofort 200 cc des Filtrates in einer Porcellanschale mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumacetat, wodurch die Schwefelsäure als Kaliumsulfat und die Weinsäure als Weinstein ausgefällt wird. Zur Verminderung der Löslichkeit des gebildeten Kaliumbitartrates in dem Alkohol giebt man noch 5 cc einer conc. Chlorkaliumlösung hinzu. Um zu sehen, ob die Menge des zugesetzten Kaliumacetates ausreichend war, filtrit man eine kleine Probe ab und prüft, ob in derselben auf Zusatz weiteren Kaliumacetates noch eine Trübung entsteht. Falls die Fällung vollständig war, filtrirt

1) Mon. Scientif. 1898, 587.

man nach 6stündigem Stehen ab, wäscht den Niederschlag mit Alkohol sorgfältig aus und titrirt denselben schlieslich. Um den Fehler, welcher beim ersten Auffüllen der Flüssigkeit zu 250 cc durch Vernachlässigung des Volum des Niederschlages gemacht wurde, zu eliminiren, bringt man an dem Resultate eine kleine Correctur an, die bei Weinhefe etwa 1,2 cc für 5 g Substanz beträgt. Ein anderer Fehler wird durch eine geringe Löslichkeit des Weinsteins in Alkohol bedingt. Man erhöht deshalb den erhaltenen Werth um 0,320 g. Bei Gegenwart von Phosphorsäure werden stets zu hohe Zahlen erhalten, doch stellte Verfasser fest, dass der Fehler ein constanter ist, und auf jedes Molekül vorhandenen Phosphorsäureanhydrids ($P_2 O_5$) fast genau ein Mol. Weinsäure beträgt, so dass die Methode unter Berücksichtigung dieser Thatsache auch dann noch anwendbar bleibt, was besonders für die Analyse der Phosphorsäure-haltigen Mutterlaugen und Abfallproducte von Bedeutung ist.

Zur Bestimmung von Weinsäure neben Citronensäure empfiehlt Bornträger [1]) wiederholt ein Verfahren, welches darauf beruht, dass aus einer bei Gegenwart von Chlorkalium durch Alkali neutralisirten Lösung wechselnder Mengen von Citronensäure und Weinsäure die letztere durch einen Ueberschuss von Citronensäure als Kaliumbitartrat ausgefällt wird. Man bedient sich hierzu wässriger Lösungen des zu untersuchenden Gemisches, deren Gesammtacidität etwa 3 g Citronensäure entspricht, versetzt mit 5 g Chlorkalium, neutralisirt mit Kalilauge, bringt auf das Gesammtvolumen von 50 cc und fügt 5 g Citronensäure in 50%iger Lözung hinzu. Man rührt nun bis zum Auftreten des Bitartratniederschlages, filtrirt diesen am folgenden Tage ab und wäscht ihn vollständig mit einer frisch hergestellten, mit Weinstein gesättigten 10%igen Chlorkaliumlösung aus. Dann wäscht man noch zweimal mit reiner 10%iger Chlorkaliumlösung nach und titrirt den Niederschlag schliesslich in der Hitze mit einer auf reines Kaliumbitartrat eingestellten Lauge.

Ueber freie Citronensäure bildende Pilze berichtete C. Wehmer [2]).

Darstellung von bleifreiem Ammonium citricum und Ammon. tartaric. L. de Koningh [3]) fand, dass es nicht möglich ist, durch Umkrystalliren von saurem Ammoniumtartrat ein bleifreies Salz zu erhalten. Nach den Angaben von Egeling konnten aus den ammoniakalischen Lösungen von Weinsäure und Citronensäure durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, Schütteln mit Kaolin und Filtration bleifreie und zum Nachweis von Blei in Wässern nach Warington brauchbare Lösungen erhalten werden. Die Versuche aber, aus diesen Lösungen durch Eindampfen bleifreie, krystallisirte Salze zu erhalten, misslangen, weil dabei die Lösungen aus den Glas- oder Porcellangefässen immer Blei aufnehmen.

---

1) Ztschr. f. anal. Chem. 1898, 8. 2) Chem. Ztg. 1897, 1022.
3) Nederl. Tidschr. v. Pharm. 1898, 143.

Zur Prüfung des citronensauren Calciums, des bekannten, in grossen Mengen von Sizilien ausgeführten Rohmaterials für die Darstellung der reinen Citronensäure, machen zwei Chemiker aus Messina, Soldaini und Berté [1]) darauf aufmerksam, dass es unerlässlich ist, vor der Zersetzung den Wassergehalt des Calciumcitrates genau zu bestimmen. Sie fanden, dass reines citronensaures Calcium nach dem Trocknen auf dem Wasserbade noch 4 Moleküle Wasser enthielt, von denen es zwei bei 115—125 ° C. verlor, den Rest aber erst bei 180—195 ° C. Das durch die Hygroscopicität zurückgehaltene Wasser (etwa 5 %) dagegen lässt sich sowohl auf dem Wasserbade als auch über Schwefelsäure entfernen. Der Krystallwassergehalt (4 Mol. angenommen) beträgt 12,5 % und der Gehalt an Citronensäure (auf reines Salz berechnet) 71,5 %. In der Praxis nimmt man dagegen bekanntlich immer nur 64—70 % krystallisirbarer Citronensäure an. Von den gebräuchlichen Untersuchungsmethoden halten Verf. die Bleimethode für die sicherste,

Ueber Kaliumcitrat-Kupferoxyd zur Bestimmung reducirender Zucker. Nach längeren vergeblichen Versuchen, die wirksame Substanz der Fehling'schen Lösung als gut charakterisirte Verbindung zu gewinnen, ersetzte G. Luff [2]) die Weinsäure durch Citronensäure und erhielt nun das Kaliumcitrat-Kupferoxyd in dunkelblauen, wohlausgebildeten Krystallen von der Zusammensetzung: $K_6Cu(C_6H_4O_7)_2 . 6H_2O$. Die Constitution der Verbindung erklärt Verf. durch die Annahme, dass das Kupfer zwei Wasserstoffatome in den Hydroxylgruppen zweier Moleküle Kaliumcitrat vertritt. Die analoge Natriumverbindung konnte nur als Sirup erhalten werden. Die Substanz, deren Lösung durch Zusatz von Natriumcitrat haltbar gemacht werden kann, wird durch reducirende Zuckerarten unter Abscheidung von Kupferoxydul reducirt und stellt also gewissermaassen Fehling'sche Lösung ohne freies Alkali dar.

Der Nachweis von Citronensäure geschieht nach Denigès [3]) selbst bei Gegenwart von nur geringen Mengen mit Sicherheit auf folgende Weise: Man fügt zu etwa 5 cc der zu prüfenden wässrigen Lösung 1 cc Quecksilbersulfatlösung (aus 5 g Hydrarg. oxydat., 20 cc concentrirter Schwefelsäure und 100 cc Wasser), kocht einmal auf, entfernt von der Flamme und fügt 5 oder 6 Tropfen einer 2 %igen Permanganatlösung hinzu. Die Flüssigkeit entfärbt sich dann schnell und trübt sich oder giebt einen weissen Niederschlag, wenn Citronensäure vorhanden war. Es lassen sich auf diese Weise noch etwa 0,005 g Citronensäure mit Sicherheit nachweisen. Auch neben Weinsäure, und zwar neben grösseren Mengen derselben, lässt sich nach der eben beschriebenen Methode Citronensäure erkennen. Man löst das zu prüfende Salzgemisch im Verhältniss 1:50 in Wasser, fügt zu 5 cc der er-

---

1) Pharm. Journ. 1898, 924. 2) Chem. Ztg. 1898, Rep. 213.
3) Jour. de Pharm. et. Chem. 1898, 487.

kalteten Lösung schnell 1 cc 2%iger Permanganatlösung und erhitzt, bis die Mischung braun gefärbt erscheint und Gasbläschen entwickelt. Dann entfernt man von der Flamme und wartet, bis die Mischung farblos geworden ist. Darauf fügt man 1 cc der Quecksilbersulfatlösung hinzu und kocht einmal auf. Rei Gegenwart von 1/2 % Citronensäure wird sich dann noch eine deutliche weisse Trübung zeigen, während im anderen Falle die Flüssigkeit farblos und klar bleibt. Die meisten natürlichen Begleiter der Citronensäure, wie Essigsäure, Weinsäure, Aepfelsäure, Bernsteinsäure, Milchsäure, Glycerin, Gummiarten, Glykose, Saccharose, Laktose stören die Reaction nicht. Halogene und Halogenwasserstoffsäuren müssen dagegen vorher durch Argent. sulfuric. entfernt werden.

f. Säuren der Formel $C_nH_{2n-2}O_2$.

Eine n/10 Alkalioleatlösung, welche zur Hydrotimetrie und zur Bestimmung von Metallen, welche unlösliche Oleate bilden, dienen kann, bereitet D'Huart [1]) durch Lösen von 7,05 g reiner Oelsäure in 25 cc Normal-Natronlauge. Zum gebildeten Oleate werden 50 cc Alkohol, dann 240 cc Wasser und nachher noch 10 cc Alkohol hinzugegeben. Der Titer dieser Lösung wird mit n/10 Silberlösung geprüft. Als hydrotimetriche Lösung liefert dieselbe direct die Härte in französischen Graden, wenn man statt 40 cc 50 cc Wasser anwendet.

Tscherbakoff und Saytzeff [2]) studirten die *Einwirkung der Schwefelsäure auf Elaidinsäure.* Bei der analogen Reaction mit Oelsäure wurde von Saytzeff zunächst Oxystearin-Schwefelsäure $C_{17}H_{34}\langle{}^{O.SO_3H}_{COOH}$ erhalten, welche beim Kochen mit Wasser Oxystearinsäure $C_{17}H_{34}(OH)COOH$ liefert. Die Reaction mit Elaidinsäure, wobei die geschmolzene und bis zum Beginn der Krystallisation abgekühlte Elaidinsäure unter Umrühren in Schwefelsäure eingetragen wurde unter Beachtung der Vorsicht, dass die Temperatur des Gemisches nicht über 50° stieg, verläuft gerade so. Die aus dem Reactionsproducte durch Kochen mit Wasser erhaltene Oxystearinsäure erwies sich identisch mit jener aus Oelsäure.

Darstellung von Natrium sulforicinicum. Das in der Technik als Polysolve bezeichnete Präparat, welches durch grosse Lösungsfähigkeit für Phenol, Salicylsäure, Menthol und andere Arzneimittel ausgezeichnet ist und deshalb schon vor Jahren als Arzneimittelträger empfohlen wurde, stellt man nach Ruault bezw. Stroink [3]) auf folgende Weise dar: Man füllt 1 kg Ricinusöl in einen Glaskolben und fügt unter guter Kühlung und fortwährendem Rühren 250 g concentrirte Schwefelsäure in kleinen Portionen zu. Dann

1) durch Chem. Ztg. 1898, S. 406. 2) Journ. pract. Chemie 1898, 57, 27. 3) Nederl. Tijdschr. v. Pharm. 1898, 300.

lässt man die Mischung 12 Stunden lang stehen. Man fügt dann 2 Liter auf 60—70 ° erwärmte 10 %ige Kochsalzlösung zu, rührt die Flüssigkeiten sorgfältig durch einander, lässt dann die Schichten sich wieder trennen, zieht die Salzlösung ab und wiederholt diesen Waschprocess noch zweimal. Nun neutralisirt man unter stetem Umrühren mittelst Natronlauge, jedoch höchst vorsichtig (!) und nur so weit, dass gerade noch eine schwach saure Reaction erkennbar ist. Ein Ueberschuss von Alkali verdirbt das Präparat und lässt sich nicht zurücktitriren. Dann überlässt man die Masse 12 Stunden der Ruhe und trennt schliesslich die wässrige Schicht von der Oelschicht. Letztere wird durch Filtrirpapier filtrirt und vor Staub geschützt, acht Tage zum Absetzen bei Seite gestellt, damit alles noch anhaftende Wasser sich abscheidet. Dieses Wasser enthält dann sämmtliche Verunreinigungen an Schwefelsäure, Natron u. s. w. Nach möglichster Entfernung desselben durch vorsichtiges Abheben trocknet man das flüssige Natriumsulforicinat noch dadurch, dass man ihm eine genügende Menge reinen, gekörnten Kaliumcarbonats sorgfältig unterrührt und das Gemenge 10—12 Stunden stehen lässt. Danach wird die Flüssigkeit von dem zu Boden gesunkenen Salz abfiltrirt und in gut verschlossenen Gefässen aufbewahrt. Die dicke, klare, hellgelbe Flüssigkeit vom spec. Gew. 1,030 löst sich nicht in Wasser, giebt aber damit eine haltbare, weisse Emulsion. Sie löst 30 % trocknes Phenol, und zwar stellt man eine solche Lösung durch Erwärmen auf dem Wasserbade dar. Ebenso löst sie leicht 10 % Salicylsäure, 25 % Menthol und andere Arzneimittel.

g. Ester höherer Fettsäuren (Fette, Wachsarten etc.).

Zur Prüfung von Cetaceum schreibt das D. A.-B. die Abwesenheit in kaltem Alkohol löslicher Stoffe und weiter eine Probe zum Nachweis von etwa beigemengter Stearinsäure vor, ferner das spec. Gew. 0,943 und dem Schmelzpunkt 45—50°. L. F. Kebler [1]) hat bei der Prüfung von 12 Sorten Walrat einen anderen Schmelzpunkt gefunden, wie aus untenstehender Tabelle ersichtlich. Das specifische Gewicht bestimmte er durch Schmelzen des Cetaceum im Wasserbade und Aufträufeln desselben auf eine feuchte Platte von etwa 20°. Der Walrat erstarrt unter diesen Umständen nicht krystallinisch und kann durch Schweben in einer Flüssigkeit von bekanntem specifischen Gewicht (wässrigem Alkohol) dann bestimmt werden. Besser ist es noch, das specifische Gewicht bei der Temperatur des siedenden Wassers zu bestimmen. Man bringt den Walrat zu diesem Zwecke in ein erhitztes Pyknometer, schliesst dieses, taucht es in siedendes Wasser, so dass nur der Hals herausragt, lässt es darin eine Stunde verweilen, hebt

1) Rev. intern. fals. durch Chem. Centralbl. 1898, I, 223.

es dann aus dem Wasser, trocknet es ab, lässt erkalten und wägt. Verf. fand im Durchschnitt folgende Werthe:

	Minimum	Maximum
Schmelzpunkt	43°	45°
Erstarrungspunkt	42°	44,5°
Säurezahl	0,09	0,47
Verseifungszahl	124,8	136,31
Spec. Gew. bei 98—99°	0,8082	0,8160
„ „ „ 15° (in Alkohol)	0,8960	0,9103
„ „ „ 15° (durch Schweben)	0,9381	0,9510

Ueber Krotonöl von Javillier[1]). Um die verschiedenen Angaben über Krotonöl, welche sich in der Litteratur finden, einer erneuten Prüfung zu unterziehen, stellte sich J. drei Oele selbst dar und zwar eine Probe durch Pressen, eine durch Erschöpfen der Samen mittelst Aether und eine dritte durch Digestion mit Alkohol bei 75° C. und darauf bei 95° C. Das erste Oel war bernsteinfarben, das zweite gelb und das dritte stark braun, fast schwarz. Die Ausbeute betrug nach den drei Darstellungsverfahren 12,5, bezw. 38, bezw. 12 %. Die durch Auspressen und durch Extraction mit Aether erhaltenen Oele mischten sich mit weniger als 1 Volumen Alkohol klar, bei weiterem Zusatz von Alkohol trennte sich die Lösung in zwei Schichten. Beim Erwärmen von 1 Vol. Krotonöl mit 2 Vol. Alcohol. absol. im Wasserbade auf 75° C. erhielt Verf. eine vollständig klare Lösung, die sich beim Erkalten wieder in zwei Schichten trennte; es schieden sich etwa $^{8}/_{10}$ von dem ursprünglichen Vol. des Oeles ab. Das durch Alkohol aus den Samen ausgezogene Krotonöl löste sich schon in der Kälte in Alkohol. Die nach den ersten beiden Methoden bereiteten Krotonöle erstarrten vollständig bei — 7° C., das durch Alkohol extrahirte bei etwa — 8° C. Alle Oele wurden jedoch schon bei einer Temperatur über 0° C. dickflüssiger. Verf. bestimmte ferner von den Oelen die Jodzahl nach Hübl, die Verseifungszahl nach Köttstorfer und die Säurezahl, wobei er zu folgenden Ergebnissen kam:

	Hüblsche Zahl	Köttstorfersche Zahl	Säurezahl
Gepresstes Oel	109	192,9	27,3
Mit Aether extrah. Oel	108	194,5	30,9
Mit Alkohol extrah. Oel	91,2	260,6	60,1
Im Handel erhältl. Oel	102	205,6	—

Fettsäuren des Seehundfettes. Das Fett des kaspischen See-

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1898, S. 524.

hundes stellt eine röthliche Flüssigkeit von unangenehmem thranigen Geruche dar. Es lässt sich mit alkoholischer Kaliumhydroxydlösung leicht verseifen. Das aus der Seife abgeschiedene Fettsäuregemisch enthält nach der Untersuchung von Ljubarsky [1]) keine flüchtigen Fettsäuren. Es besteht zu etwa 17 % aus gesättigten Fettsäuren, aus Palmitinsäure. Die übrigen 83 % entfallen auf Oelsäure $C_{18}H_{34}O_2$ und Physetölsäure $C_{16}N_{30}O_2$.

Ueber das Leichenwachs von L. Schmelck [2]).

Nachweis von Lecithin neben Fett und Cholesterin. N. Orlow [3]) verwendet zu diesem Zwecke eine alkoholische Lösung von Alloxan, welches keine Salpetersäure enthalten darf. Eine alkoholische Lösung der Lecithin haltigen Substanz mit dem Reagens gemischt, färbt sich schnell rosa, dann roth und beim Stehen dunkel, worauf ein rother, voluminöser Niederschlag entsteht; Erhitzen beschleunigt die Reaction. Der Niederschlag ist in Wasser leicht löslich und zersetzt sich beim Eindampfen (auch im Exsiccator) zu einem braunen, Murexid-ähnlichen Pulver, dessen Farbe durch Ammoniak nicht verändert wird. Bei Abwesenheit von Lecithin erscheint die Reaction erst beim Erwärmen und viel schwächer.

Lanolinum. Mit Hülfe des Zawalkiewicz'schen Apparates [4]) bestimmte O. Rosauer [5]) das spec. Gewicht von Lanolin. anhydric. Liebreich = 0,94536 und von Adeps Lanae B. J. D. = 0,94273.

Weitere *Beiträge zur Kenntniss des Wollfettes* brachten Darmstädter und Lifschütz [6]). Das nach Abscheidung des Wachses erhaltene Weichfett ist bei gewöhnlicher Temperatur halbflüssig und macht 80—90 % des Wollfettes aus. Es enthält etwa 40 bis 45 % Säuren. Während aber beim Wollfettwachs die Säuren überwiegend hochschmelzende (Lanocerinsäure, Lanopalminsäure) sind, enthält das Weichfett hauptsächlich ölige Säuren. Lanocerin- und Lanopalminsäure fehlen hier, dagegen sind hier wie auch beim Wachs Myristin- und Carnaubasäure vertreten. Unter den Alkoholen des Weichfettes wurden in geringer Menge Carnaubyl- und Cerylalkohol nachgewiesen; sehr charakteristisch für dasselbe ist sein grosser Gehalt an Isocholesterin, welches unter den Wollfett-Wachsalkoholen gänzlich fehlt.

Adeps Lanae. W. Wobbe [7]) hat den Versuch gemacht das Wollfett physikalisch und chemisch etwas näher zu charakterisiren, indem er Folgendes ausführt: „Das gereinigte Fett der Schafwolle. Es ist fast geruchlos, gelblich, von salbenartiger, zäher Consistenz und mischt sich mit dem doppelten Gewichte Wasser, ohne eine seifenartige, schlüpfrige Beschaffenheit anzunehmen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 40° C. In Aether und Chloroform soll es fast klar löslich sein und beim Verbrennen

1) Journ. prakt. Chem. 1898, 57. 19. 2) durch Chem. Ztg. 1898, S. 163. 3) Chem. Ztg. 1898, Rep. 233. 4) Monatsheft f. Chem. 1894, 132. 5) Therap. Monatshefte 1898, 437. 6) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 1898, 31. 97. 7) Apoth. Ztg. 1898, 555.

nicht mehr als 0,1—0,3 % Asche hinterlassen, welche nicht alkalisch reagiren darf. Wird 0,1 g Wollfett in 5 cc Chloroform gelöst und diese Lösung auf ein gleiches Volum Schwefelsäure geschichtet, so entsteht an der Berührungsstelle eine feurig braunrothe Zone (Cholesterin-Reaction). Nach dem Auflösen von 2 g Wollfett in 25 cc Petroläther sollen nach Zusatz einiger Tropfen Phenolphthaleïnlösung höchstens 0,5 cc einer 1/10 normalen alkoholischen Kalilauge zur Rosafärbung erforderlich sein (Fettsäuren). 1 g Wollfett liefere nach dem Kochen mit 20 cc absolutem Alkohol und Erkaltenlassen ein Filtrat, das mit einigen Tropfen alkoholischer Silbernitratlösung keine Chloridreaction giebt. 2 g Wollfett in einem Kölbchen mit 10 cc Natronlauge (1,34 spec. Gew.) erwärmt, dürfen kein Ammoniak entwickeln, das durch Röthung eines mit Phenolphthaleïn befeuchteten, auf die Kolbenöffnung gelegten Fliesspapiers erkannt werden würde."

Zur Charakterisirung von Lanolin und Adeps Lanae macht Lifschütz[1]) folgende Angaben: 1. Gereinigtes und unverändert gebliebenes Wollfett darf nicht nach dem Rohproduct riechen. Es muss fettartig, weich und geschmeidig sein und darf bei längerem Lagern an der Luft an der Oberfläche nicht pechartig klebrig werden (Zersetzungsproducte). 2. Bei höheren Temperaturen darf das Wollfett nicht nachdunkeln; am besten erhitzt man eine Probe eine halbe Stunde auf 140° C. Auch am Tageslichte darf es nicht nachdunkeln. Ein gut gereinigtes Präparat wird am Lichte eher heller (Nachbleiche). 3. Charakteristisch für ein unreines und angegriffenes Präparat ist ferner die Reaction, die man durch conc. Schwefelsäure in einer Eisessiglösung des Wollfettes erhält. Man kocht 1/2 g Wollfett mit 5 cc Eisessig und giebt nach dem Erkalten und Filtriren 4—5 Tropfen conc. Schwefelsäure hinzu. Bei einem gut gereinigten Wollfette färbt sich hierbei die Lösung höchstens etwas braungelb, während verunreinigte Präparate dieselbe nach 30—50 Minuten stark grün färben und, durch den Spectralapparat betrachtet, ein starkes Absorptionsband zwischen den Linien C und D zeigen. 4. Auf freie Fettsäuren prüft man in ätherischen Lösungen mit Zehntel-Normalkali. Ein gutes Präparat muss in Gegenwart von Phenolphthaleïn bereits durch 1—2 Tropfen Zehntel-Normalkali eine bleibende Rothfärbung annehmen. 5. Ein wichtiges Prüfungsmerkmal ist die leichte und vollständige Trennbarkeit des gereinigten Wollfettes von dem ihm einverleibten Wasser. Das wasserhaltige Präparat (Lanolin) muss — mit der 5fachen Menge Wasser auf dem Wasserbade erwärmt — sich in kurzer Zeit in zwei klare und durchsichtige Schichten (Fett und Wasser) mit klarer und spiegelnder Trennungsfläche zerlegen lassen. Ist das Präparat wasserfrei (Adeps Lanae), so muss es vorher erst mit ca. 30 % Wasser gut verrieben werden. Viel charakteristischer und schärfer in beiden Fällen ist jedoch die leichte Trennungsfähigkeit des Wollfettes

1) Pharm. Ztg. 1898, 230.

vom Wasser nach dem Aufrühren desselben mit einem heissen Dampfstrom und nachträglichem ruhigen Stehen auf dem Wasserbade. 6. Bei Prüfung auf Aschefreiheit ist der etwaige Rückstand nicht bloss auf seine Alkalinität (mittelst feuchtem, rothem Lackmuspapier) zu prüfen, sondern darauf zu achten, dass er keine Metalle wie Blei, Mangan u. s. w. (vom Bleichen herrührend?) enthält. Zum Nachweis von Mangan wird der Rückstand mit etwas Soda und Salpeter auf dem Platinbleche verschmolzen (grüne Schmelze). 7. Behufs Prüfung auf Chlor wird eine Probe des Wollfettes mit absolutem Alkohol und einem Tropfen verdünnter Salpetersäure ausgekocht und nach dem Erkalten völlig klar filtrirt. Das Filtrat darf nach Zusatz von alkoholischem Silbernitrat nicht opalisiren.

Darstellung von haltbaren Jod- und Bromfetten. (D. R.-P. No. 96495 von E. Merck in Darmstadt.) Man lässt Chlorjod oder Chlorbrom bezw. Mischungen, welche Chlorjod oder Chlorbrom abgeben, auf Fettkörper in solchen Mengen einwirken, die zur Bildung der theoretisch möglichen höchst gejodeten oder gebromten Verbindung unzureichend sind. Derartig gewonnene Jod- und Bromfette, welche also mit Jod bezw. Brom nicht gesättigt sind, sind im Aussehen und Geschmack von den ursprünglichen Fetten kaum zu unterscheiden und auf unbegrenzte Zeit haltbar. Sie besitzen werthvolle therapeutische Eigenschaften, insofern sie vom Organismus aufgenommen und nach angestellten Untersuchungen als jod- bezw. bromhaltige Fettstoffe zum Theil neben den Fetten im Körper direct zum Ansatz kommen. Durch Behandlung mit ätzenden Alkalien werden sie verseift, und aus den wässrigen Seifenlösungen wird durch stärkere Säuren halogenirte Fettsäure abgeschieden.

h. Cyanverbindungen.

Wasserfreie Cyanwasserstoffsäure CNH lässt sich, wie J. Wade und L. C. Paufing[1]) gefunden haben, leicht dadurch erhalten, dass man ein kaltes Gemisch aus gleichen Volumen Schwefelsäure und Wasser auf 98 %iges grossstückiges Cyankalium tropfen lässt. Es wird dann in fast theoretischer Ausbeute wasserfreier Cyanwasserstoff entwickelt, der in geeigneten Gefässen condensirt werden kann. Lässt man an Stelle des Säuregemisches concentrirte Schwefelsäure in der Kälte auf das Cyankalium reagiren, so wird statt Blausäure fast reines Kohlenoxyd entbunden.

Aufbewahrung von Acidum hydrocyanicum. In einer Abhandlung über die Lichtempfindlichkeit verschiedener Arzneimittel, die im Allgemeinen nichts Neues bietet, empfiehlt Niewenglowsks[2]) zur Vermeidung der bekannten Zersetzung durch Licht und Luft für die Aufbewahrung der Blausäure folgende, in

1) Chem. Ztg. 1898, 211. 2) Chem. Ztg. 1898, Rep. 8.

den Laboratorien einer der bedeutendsten amerikanischen Pharmacieschulen angewandte Methode: In einen Holzblock werden ca. 12 cylindrische Aushöhlungen gemacht, in deren jede ein Fläschchen von 1 g Inhalt gestellt werden kann. Diese Fläschchen werden mit Cyanwasserstoffsäure sofort nach deren Darstellung vollkommen gefüllt, mit Korkstöpseln verschlossen, paraffinirt und dann in je eines der erwähnten Löcher gebracht, welches selbst mit einem Stopfen verschlossen wird. Im Bedarfsfalle hebt man das Fläschchen aus der Aushöhlung hervor, entnimmt ihm die nothwendige Menge und schüttet die übrigbleibende Säure fort, so dass man also nie eine Flasche aufbewahrt, in der auch nur eine Luftblase ist.

Darstellung von Cyaniden aus Sulfocyaniden. Man lässt unter sorgfältigem Luftabschluss 20—30 %ige Sulfocyanidlösung mit überschüssiger Salpetersäure in getrennten Strahlen in ein mit Rührwerk versehenes Gefäss einlaufen. Im Gefäss befindet sich erhitztes Wasser oder heisse Mutterlauge von einer früheren Operation. Der Schwefel des Sulfocyanids geht hierbei vollständig in Schwefelsäure über, und das Cyan tritt als Cyanwasserstoffgas in Freiheit. Nachdem man es durch heisses Wasser von etwa vorhandener salpetriger Säure oder Untersalpetersäure befreit hat, lässt man es von kaltem Wasser absorbiren. D. R.-P. 97896, The United Alkali Company Limited, Liverpool [1]).

Für den *Nachweis von Cyankalium im Ferrocyankalium* hatte R. Fresenius empfohlen, durch die Lösung des Salzes reine Kohlensäure zu leiten, welche vorhandenes Cyankalium unter Freiwerden von Cyanwasserstoff zersetzen, auf das Eisencyansalz aber ohne Wirkung sein soll. Wird dann die Lösung destillirt und im Destillat Cyanwasserstoff gefunden, so soll damit das Vorhandensein von Cyankalium im gelben Blutlaugensalz erwiesen sein. Nach E. Gigli [2]) ist das Fresenius'sche Verfahren nicht anwendbar, weil, wie er findet, auch das gelbe Blutlaugensalz mit Kohlensäure reagirt und zwar unter Bildung von Producten, die beim Erwärmen weiter zersetzt werden unter Entbindung von Cyanwasserstoff. Gigli glaubt auch die bekannte Bläuung des Halses von mit Blutlaugensalzlösungen gefüllten Flaschen auf die Einwirkung der Kohlensäure der Atmosphäre zurückführen zu sollen.

Unterscheidung von Quecksilberoxycyanid und Quecksilbercyanid. Nachdem das Quecksilberoxycyanid als Antisepticum für ophthalmologische Zwecke in den Arzneischatz eingeführt worden ist, tauchte auch die Frage auf, in welcher Weise dieses Präparat, dem nach Merck's Index die Formel $HgO.Hg(CN)_2$ zukommt, von dem gewöhnlichen Hydrargyr. cyanatum des D. A.-B. zu unterscheiden sei. v. Pieverling schreibt hierüber der Pharm. Centralh.: „Der Hauptunterschied zwischen Quecksilbercyanid und -Oxycyanid liegt in der physiologischen Wirkung be-

1) Durch Chem.-Ztg. 1898, S. 615. 2) Chem.-Ztg. 1898, 775.

ziehentlich der erheblich grösseren bakterientödtenden Kraft des letzteren. Diesbezüglich steht das Cyanid $Hg(CN)_2$ in der Reihe der Quecksilberhalogene an letzter Stelle; das Oxycyanid dagegen, namentlich in seiner leicht löslichen Form, dürfte seinen Platz neben dem Chlorid einnehmen. Die Ursache scheint mir in dem grösseren Dissociationsvermögen des Oxycyanids zu liegen. Das chemische Verhalten dieses Präparates ist geeignet, diese Annahme zu bestätigen. Aeusserlich zeigt das Cyanid wohlausgebildete Krystalle, das Oxycyanid ein krystallinisches Pulver mit einem Stich ins Gelbe; das Oxycyanid ist schwerer in kaltem Wasser löslich als ersteres, und zwar in ca. 17 Th. Das Cyanid reagirt, wenn chloridfrei, neutral, das Oxycyanid alkalisch, d. h. es bläut rothes Lackmuspapier. Ammoniak lässt Cyanidlösung unverändert, Oxycyanid wird weiss gefällt. Gerbsäure fällt Oxycyanidlösung, Cyanidlösung dagegen nicht. Oxycyanidlösung wird ferner gefällt durch Natriumphosphat und Kaliumchromat bei weiterem Zusatz von Ammoniak. Zinnchlorür reducirt beide Lösungen rasch: es lässt sich diese Reaction zur quantitativen Bestimmung des Quecksilbers in diesen Präparaten verwenden. Wird die Cyanidlösung 1 : 20 mit Kaliumjodid 1 : 3 versetzt, so scheiden sich allmählich anschiessende silberglänzende Krystalle ab, die in Ammoniak und mehr Wasser zu einer farblosen Flüssigkeit sich lösen. Die Oxycyanidlösung 1 : 20 in gleicher Weise behandelt, färbt sich zunächst gelb, auf Zusatz von Ammoniak unter Trübung orangeroth; beim Stehen setzt sich ein rostbrauner Niederschlag ab. Dieser letztere ist in wenig Kaliumjodidlösung zu einer farblosen Flüssigkeit löslich; die Lösung scheidet aber alsbald auch silberglänzende Krystalle aus."

Gegenmittel bei Cyanvergiftung. Practische Erfahrungen haben erwiesen, dass Wasserstoffsuperoxyd ein wirksames Gegenmittel bei Cyanvergiftung ist. Es wird mit Erfolg in $2^1/_2$ bis 3%iger Lösung in subcutanen Injectionen angewendet, welche alle vier Minuten an verschiedenen Körperstellen applicirt werden. Gleichzeitig wird der Magen mit einer 2%igen Wasserstoffsuperoxydlösung ausgewaschen. Wasserstoffsuperoxyd bildet mit Cyanwasserstoffsäure Oxamid, einen unschädlichen Körper: $2HCN + H_2O_2 = (CONH_2)_2$. [1])

i. Derivate der Kohlensäure.

Darstellung eines geruchlosen Desinfectionsmittels aus Harnstoff und Formaldehyd. Lässt man auf Harnstoff (1 kg) in alkalischer Lösung überschüssige Formaldehydlösung (5 kg einer 40%igen Lösung) einwirken, so erhält man nach 24stündigem Stehenlassen einen amorphen, weissen Niederschlag, der durch Anlagerung von 2 Molekülen Formaldehyd an 1 Molekyl Harnstoff entstanden ist:

1) Durch Chem. Ztg. Rep. 1898, S. 189.

$$CO\langle^{NH_2}_{NH_2} + 2CH_2O = CO\langle^{NH_2.CH_2O}_{NH_2.CH_2O}.$$

Mit Kalilauge ist die Ausbeute besser als mit Natronlauge. Der mit kaltem Wasser gewaschene Niederschlag ist ein weisses Pulver, das in Alkohol und Aether unlöslich ist und sich in heissem Wasser unter teilweiser Zersetzung löst. An der Luft zersetzt es sich langsamer unter Abgabe von Aldehyd. Es ist geruchlos und soll als Desinfektionsmittel dienen. Von dem bekannten, in saurer Lösung entstehenden Formaldehyd-Harnstoffkondensationsprodukt, das nach des Erfinders Ansicht als durch Condensation von 2 Molekülen Harnstoff mit 3 Molekülen Formaldehyd unter Austritt von 2 Molekülen Wasser entstanden zu denken ist, unterscheidet sich das vorliegende Product u. a. auch durch seine Löslichkeit in kalten, verdünnten Mineralsäuren. D. R.-P. 97164. C. Goldschmidt, Frankfurt a. M.

Das Verhalten der Pseudoharnstoffe wird von E. Schmidt und seinen Schülern seit Jahren studirt. Die bisherigen Untersuchungen lehrten, dass der Thioharnstoff, das Thiosinamin, der Aethylenthioharnstoff und der Trimethylenthioharnstoff die Fähigkeit besitzen, je nach den obwaltenden Umständen in zwei tautomeren Formen aufzutreten. Auch der Allylharnstoff ist, wie Gabriel neuerdings zeigte, im stande, sich zu einer Pseudoform umzulagern, ebenso ist von Andreasch aus dem Allylharnstoff mit Hülfe von Brom ein Umlagerungsproduct, das Hydrobromit eines Brompropylenharnstoffs dargestellt worden. Dieser Brompropylenharnstoff ist von Rundqvist [1]) nebst anderen allylsubstituirten Harnstoffen und Thioharnstoffen untersucht worden. Es ergab sich dabei, dass das Verhalten der genannten Verbindung sich durchaus dem des Brompropylen-Pseudothioharnstoffs zur Seite stellt. Das Gleiche ist auch bei dem Jodpropylenharnstoff der Fall. Auch bei Diallylharnstoff (Sinapolin) und Diallylthioharnstoff hat Rundqvist das Eintreten einer Ringschliessung unter Bildung von halogensubstituirten Pseudoharnstoffen bezw. Pseudothioharnstoffen festgestellt.

Darstellung von Biuret. Um in bequemer Weise grössere Mengen von Biuret zu gewinnen, verfährt man nach H. Schiff [2]) in folgender Weise: Trockener Harnstoff wird mit trockener Salzsäure gesättigt und, sobald derselbe in ein gelbliches Oel übergegangen ist, langsam höher erwärmt, wobei die Masse in der Regel erst breiig und dann fest wird. Bei etwa 135° C. entfernt man die Flamme und stellt den Gasstrom ab. Vermittelst der Wasserluftpumpe wird die Salzsäure abgesogen und das weisse Reactionsproduct mit Wasser ausgelaugt. Dasselbe beträgt 65 bis 70 % des angewandten Harnstoffs und besteht zu $^2/_3$ aus Biuret, zu $^1/_3$ aus Cyanursäure. Zur Entfernung der letzteren suspendirt man die Substanz in der 10fachen Menge siedenden Alkohols, setzt auf je 10 g Reactionsproduct eine siedende alko-

1) Arch. d. Pharm. Bd. 236. 1898. Heft 6. 2) Chem. Ztg. 1898, Rep. 34.

holische Lösung von 6 g Aetzkali hinzu und erhitzt am Rückflusskühler bis zum beginnenden Sieden. Die Lösung des Biuretkalium wird von dem unlöslichen cyanursauren Kalium abgegossen und mit Salzsäure genau neutralisirt. Alsdann destillirt man so viel Alkohol ab, bis Krystalle von Chlorkalium erscheinen, lässt erkalten und giesst von dem auskrystallisirten Chlorkalium ab. Darauf destillirt man bis fast zur Trockne und löst den Rückstand in wenig heissem Wasser, wodurch das Biuret auskrystallisirt, während Chlorkalium in Lösung bleibt. Das so hergestellte Biuret enthielt 12,2 bis 12,3 % Wasser, während ein Gehalt von 1 Mol. H_2O, den man bisher annahm, 14,875 % verlangen würde. Der Schmelzpunkt dieses reinen Präparats liegt bei 192,5 bis 193° C.

Eine dem Kreatinin ähnliche Verbindung hat J. E. Thesen [1]) in dem Fleische des gewöhnlichen Dorsches aufgefunden und aus dem alkoholischen Auszuge desselben isolirt. Die *Isokreatinin* genannte Verbindung bildet ein gelbes krystallinisches Pulver, schmeckt bitter und zersetzt sich ohne vorheriges Schmelzen bei 230 bis 240°. In Wasser ist das Isokreatinin fast dreimal leichter löslich als Kreatinin; beim Kochen verändert es sich nicht, während Kreatinin hierbei in Kreatin übergeht. Während Kreatinin ein kaum lösliches Pikrat liefert, ist das Pikrat des Isokreatinins leicht löslich.

Zur Kenntnis des Arginins. Die Frage nach der Constitution des Arginins hat an Interesse gewonnen, seitdem man weiss, dass diese stickstoffreiche Base beim Zerfall von Proteïnstoffen entsteht. Schulze und Likiernik fanden, dass Arginin beim Erhitzen mit Barytwasser Harnstoff liefert, und nunmehr haben Schulze und Winterstein [2]) festgestellt, dass bei dieser Spaltung durch Barytwasser neben dem Harnstoff auch Ornithin entsteht:

$$\underset{\text{Arginin}}{C_6H_{14}N_4O_2} + H_2O = \underset{\text{Harnstoff}}{CO\langle^{NH_2}_{NH_2}} + \underset{\text{Ornithin.}}{C_5H_{12}N_2O_2}$$

Die Verff. schliessen hieraus, dass dem Arginin die Constitutionsformel

$$NH : \overset{NH_2}{\dot{C}} . NH . CH_2 . CH_2 . CH_2 . \overset{NH_2}{\dot{C}H} . COOH$$

zukommt. Das Arginin wäre dann ein Körper, welcher in seiner Structur dem Glykocyamin und dem Kreatin verwandt ist.

Die Einwirkung von Formaldehyd auf Harnsäure studirten Tollens und Weber [3]), indem sie Harnsäure mit 40 % Formaldehyd am Rückflusskühler auf 100—110° erwärmten. Es wurden auf diese Weise erhalten ein krystallinisches, schwerer lösliches Additionsproduct $C_7H_8N_4O_5$ aus einem Molekül Harnsäure und 2 Molekülen Formaldehyd und ein amorphes, sehr leicht lösliches

1) Zeitschr. f. physiolog. Chem. 24, 1. 2) Ber. d. D. chem. Ges. 1897, 2879. 3) Liebigs Annal. 1898, 299, 340.

Product, welches auf 1 Mol. Harnsäure 4 bis 5 Mol. Formaldehyd enthält. Letzteres verliert beim Lösen und Kochen mit Wasser Formaldehyd und wandelt sich in das erste Product, die Diformaldehydharnsäure, um. Aber auch diese ist beim Kochen mit viel Wasser nicht beständig; sie wird stets schwerer löslich und bildet augenscheinlich unter Abspaltung von Formaldehyd Harnsäure zurück.

k. Kohlehydrate.

Ueber den Nachweis von Kohlehydraten. Auf die Eigenschaft einiger Hexosen, mit ammoniakalischen Kupfersalzlösungen unter gewissen Bedingungen unlösliche Verbindungen zu bilden, begründet B. Sjollema[1]) eine Methode zur qualitativen Unterscheidung der Glykosen von einander und von Rohrzucker. Dextrose giebt mit ammoniakalischer Kupfersulfatlösung, sowie mit ammoniakalischer Kupferacetatlösung einen Niederschlag. Lävulose wird nur durch ammoniakalische Kupferacetatlösung gefällt. Die verwendeten ammoniakalischen Kupfersalzlösungen dürfen keinen Ueberschuss von Ammoniak enthalten, weil die Niederschläge in Ammoniak löslich sind, und werden zweckmässig in der Weise hergestellt, dass man 10 %ig. Kupfersulfatlösungen oder 5 %ig. Kupferacetatlösungen mit so viel Ammoniak versetzt, dass das gefällte Kupferhydroxyd gerade eben wieder gelöst wird. Als Kriterium für die richtige Bereitung und Empfindlichkeit der Lösung kann man die Eigenschaft derselben heranziehen, beim Verdünnen mit viel Wasser trübe zu werden und einen Niederschlag abzuscheiden. Am besten ist es, wenn die Lösung nach Zusatz von 5 Vol. Wasser klar bleibt und sich bei einer Verdünnung auf das Zehnfache trübt. Derartige richtig hergestellte Lösungen sind ausserordentlich empfindlich für Dextrose. 2 cc einer $^1/_2$ %ig. Dextroselösung gaben mit $^1/_2$ cc ammoniakalischer Kupfersalzlösung nach einigen Minuten einen voluminösen Niederschlag; ja selbst $^1/_4$ und $^1/_8$ %ig. Lösungen zeigten noch deutliche Trübung. Lävulose reagirt nur gegen die Acetatlösung, hier aber ebenso empfindlich, wie Dextrose. In der ammoniakalischen Kupfersulfatlösung hat man also ein Mittel, in Gemischen von Dextrose und Lävulose die Dextrose scharf nachzuweisen. Nicht minder scharf lassen sich Beimengungen von Dextrose oder Lävulose in Rohrzucker nachweisen. Reagirt der betreffende Rohrzucker mit der Acetatlösung, aber nicht mit der Sulfatlösung, so enthält er nur Lävulose; giebt er auch mit der Sulfatlösung eine Fällung, so können beide Glykosen zugegen sein. Die Reaction tritt noch scharf ein bei einem Gehalt des Rohrzuckers von 1 % Glykose. Bedingung ist allerdings stets, dass man mit verdünnten Zuckerlösungen arbeitet, da in concentrirteren keine Niederschläge

1) Chem. Ztg. 1897, 739.

entstehen. Ob die Fällung der Glykose quantitativ verläuft, hat Verfasser nicht untersucht. Von anderen Zuckern wurden noch Galaktose und Milchzucker geprüft. Galaktose lässt sich mit der Acetatlösung gut nachweisen, ist aber gegen die Sulfatlösung wenig empfindlich. Milchzucker giebt mit dem für Dextrose empfindlichen Reagens keine Fällung, ist aber sehr empfindlich gegen eine Acetatlösung, der pro 100 cc 1 g Essigsäure zugesetzt worden war. Mittelst dieser Lösung konnte Milchzucker neben Rohrzucker nachgewiesen werden, doch zeigt dieselbe den Nachtheil, nach einiger Zeit durch freiwillige Trübung unbrauchbar zu werden.

Ueber die *Nitrirung von Kohlehydraten* berichteten Will und Lenze[1]).

Einen *neuen Zucker* fanden C. Vincent und J. Meunier[2]) in den Fruchtsäften gewisser Rosaceen; sie isolirten denselben aus den Mutterlaugen von der Darstellung des aus diesen Säften gewonnenen Sorbits. Der neue Zucker ist ein Octit $C_8H_{18}O_8$; er konnte bislang nur als dicker Sirup gewonnen werden und ist linksdrehend.

Weiter ist ein *neues Kohlehydrat* neben dem constant in der Leber des Menschen und der Pflanzenfresser enthaltenen Glykogen von Seeger[3]) in der Leber aufgefunden worden. Dasselbe ist in beträchtlicher Menge in der Leber enthalten, der es zugleich mit dem Zucker und dem Glykogen mittelst Wasser entzogen werden kann. Es wird aus seiner wässrigen Lösung durch Alkohol gefällt und wirkt auf alkalische Kupferlösung nicht reducirend, lässt sich aber durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure im geschlossenen Rohr in Dextrose umwandeln. Seeger nennt das neue Kohlehydrat *Leberdextrin.*

Ueber die *Inversion von Zucker durch neutrale Salze bei Gegenwart von Glykose* von H. C. Prinzen-Geerligs[4]).

Ueber die Darstellung der Gentianose von Em. Bourquelot und L. Nardin[5]).

Ueber Physiologie und Inversion der Gentianose von Em. Bourquelot[6]).

Zur Kjeldahl'schen Zuckerbestimmung. In einer längeren Besprechung der von Kjeldahl[7]) vorgeschlagenen Abänderung der Allihn'schen Zuckerbestimmung kommt Bruhns[8]) zu folgenden Schlüssen: Das 20 Minuten lange Erhitzen im siedenden Wasserbade bietet keinerlei Vortheile, sondern erfordert nur unnöthig viel Zeit; ebenso ist es nicht nur überflüssig, den Alkaligehalt der Fehling'schen Kupferlösung zu erhöhen, sondern wegen

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1898, 68. 2) Chem. Ztg. 1898, 1016.
3) Centralbl. Physiolog. 505. 4) Nederl. Tijdschr. voor Pharm., Chemie en Toxicol. 1898, Mai. 5) Compt. rend. T, CXXVI, 1898, S. 280.
6) Journ. de Pharm. et de Chim. 1898, VII 369. Pharm. Centralh. 1898, 320. 7) Pharm. Centralh. 1897, 756. 8) Chem. Ztg. 1898, Rep. 229.

der Einwirkung auf den Rohrzucker sogar schädlich. Auch ist ein Aufbewahren der fertigen Seignettesalz-Natronlauge völlig unbedenklich. Die Verwendung von Asbestfiltern oder Gooch-Tiegeln ist zu verwerfen. An Stelle derselben sind gute Papierfilter zu benutzen. Dieselben absorbiren nach Versuchen des Verf. höchstens 1,6 mg Cu. Der wichtigste Fehler des neuen Verfahrens liegt in der durch das längere Kochen und den höheren Alkaligehalt der Lösung bedingten Kupferabscheidung durch den Rohrzucker, welche hier 200 mg beträgt gegen nur 44 mg nach Soxhlet. Aus diesem Grunde giebt die Methode bei Anwesenheit von Rohrzucker, also bei der Analyse zahlreicher Nahrungs- und Genussmittel ganz falsche Resultate und ist demnach keineswegs geeignet, wie von anderer Seite empfohlen wurde, als amtliche Methode vorgeschrieben zu werden.

Zur gewichtsanalytischen Glykosebestimmung giebt G. Bruhns[1]) folgende Methode an: Von dem zu untersuchenden Stoffe werden 5,0 g in Wasser zu 250 cc gelöst und filtrirt. 50 cc dieser Lösung werden in einem Erlenmeyer'schen Kolben von 600 cc Inhalt gebracht, 50 cc Fehling'sche Lösung zugesetzt und vorsichtig umgeschüttelt. Es wird dann erhitzt, 2 Minuten im Kochen erhalten und 100 cc kaltes, destillirtes Wasser zugesetzt und durch ein dicht anschliessendes Filter mit der Vorsicht filtrirt, dass es stets bis zum Rand gefüllt ist. Der Kolben wird, um alle zurückgebliebenen Oxydultheilchen aufs Filter zu bekommen, nachgespült und so lange nachgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit farblos abläuft, und peinlich darauf gehalten, dass das Filter stets bis zum Rand gefüllt ist. Jetzt wird nochmals mit 200 bis 300 cc kochendem Wasser nachgewaschen, getrocknet und in tarirtem Platintiegel verbrannt. Das Gemenge von Oxydul und Oxyd bringt man schliesslich auf eine Seitenstelle des Tiegels, bedeckt diesen mit einem Deckel, der in der Mitte eine Oeffnung hat. Man erhitzt jetzt bis zu heller Rothgluth und setzt aus einer 2 cc-Pipette 1 cc Methylalkohol zu. Aus dem reducirten Kupfer wird wie gewöhnlich die Glykose berechnet.

Die Bestimmung des Zuckers auf elektrolytischem Wege, wird nach J. Formánek[2]) in folgender Weise ausgeführt: Zu den in einem Becherglase befindlichen 50 cc Fehling'scher Lösung bringt man eine abgemessene Menge Zuckerlösung, hält genau 3 Minuten im Sieden, setzt 100 cc kaltes Wasser hinzu und filtrirt. Als Filter wird ein gutes, dichtes, schwedisches Filtrirpapier benutzt, das durch Maceration mit Salzsäure und nachherige Behandlung mit Fluorwasserstoffsäure vorbereitet ist. Die Schleicher-Schüll'schen Filter eignen sich hier nicht, da sie trotz sorgfältigen Auswaschens vom Kupfersalze blau gefärbt blieben. Zu dem auf dem Filter gesammelten Kupferoxydul lässt man aus einer Pipette vorsichtig verdünnte warme Salpetersäure (spec.

1) Pharm. Weekbl. 1897, No. 29. 2) Ztschr. f. Unters. der Nahr.- u. Genussmittel 1898, S. 320.

Gew. 1,2) fliessen, so dass das ganze Filter mit Säure benetzt ist, fängt das Filtrat in einer gewogenen Platinschale auf, versetzt mit Ammoniak bis zur Blaufärbung und sodann bei Mengen bis 0,5 g Cu mit 20 cc Ammoniak (0,96 spec. Gew.), sowie 20 cc einer 25 %igen Lösung von Ammoniumnitrat. Die Lösung wird auf ca. 150 cc verdünnt und dem Strome ND 2 Ampère unterworfen. Sobald die Flüssigkeit entfärbt ist, wird ohne Stromunterbrechung ausgewaschen, nach Abspülen mit destillirtem Wasser und absolutem Alkohol im Trockenschranke bei 80—90° fünf Minuten getrocknet und nach dem Erkalten im Exsiccator gewogen. Aus der gefundenen Menge Cu wird aus den betr. Tabellen der Zuckergehalt abgelesen.

Im Bulletin de l'Association des chimistes de sucrerie et distillerie wird folgende Methode zur *Entdeckung von Rohrzucker* empfohlen. Man setze der zu untersuchenden Flüssigkeit erst einige Tropfen einer Kobaltsalzlösung, dann Natronlauge in geringerem Ueberschuss zu. Ist Rohrzucker vorhanden, so wird die Flüssigkeit amethystfarbig, während anwesende Dextrose erst eine blaue, dann eine grüne Farbe entstehen lässt. Die Rohrzuckerreaction tritt übrigens noch ein, selbst wenn 9 mal mehr Dextrose vorhanden ist als Rohrzucker. Missfarbige Lösungen müssen vorerst durch Behandlung mit Blutkohle entfärbt werden.

Das Reductionsvermögen des Rohrzuckers. Während bislang die geringe Einwirkung, welche Handelsraffinaden auf Fehling'sche Lösung ausüben, einer geringen Verunreinigung derselben durch reducirende Substanzen zugeschrieben wurde, kommt Bruhns[1]) durch neuere Versuche zu der Ueberzeugung, dass dieses Reductionsvermögen dem Rohrzucker selbst eigenthümlich sei. Zur Unterstützung seiner Ansicht führt er an, dass durch länger fortgesetztes Kochen fortdauernd mehr Kupferoxydul abgeschieden wird, was auf einer langsamen Zersetzung des Zuckers durch Alkali beruhen muss. 10 g Zucker gaben z. B. nach 2 Minuten langem Kochen 44 mg Cu, nach 15 Minuten 194 mg und nach 30 Minuten 394 mg Cu.

Bestimmung von Eisen im Ferrum oxydatum saccharatum. Anschliessend an die kritische Abhandlung von M. Klar[2]) über die Prüfung von Ferrum oxydatum saccharatum, nach welcher die seinerzeit von Gadamer[3]) modificirte Loof'sche Prüfungsmethode empfehlenswerth erscheint, sprach sich F. Dietze[4]) für die ursprüngliche Loof'sche Methode aus und schlug folgende Fassung derselben für das D. A.-B. vor: 1 g Eisenzucker wird mit 5 cc Salzsäure übergossen und bis zur Erzielung einer klaren gelben Lösung gelinde erwärmt, diese wird mit 20 cc Wasser verdünnt und zunächst mit 15 cc Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000), wobei die violette Farbe etwa 20 Sekunden bestehen bleiben muss, sodann nach Wiedereintritt der gelben Farbe mit

1) Chem. Ztg. 1898, Rep. 229. 2) Pharm. Ztg. 1897, 99.
3) d. Bericht 1897, 419. 4) Süddeutsch. Apoth.-Ztg. 1898, 1.

1 g Jodkalium versetzt. Nach einstündigem Stehen wird mit $^{1}/_{10}$-Normalthiosulfatlösung titrirt, von welcher zur Entfärbung 5—5,3 cc verbraucht werden müssen.

Auch für die Prüfung von *Ferrum carbonicum sacchar.* zieht Dietze die Anwendung von Salzsäure der von Schwefelsäure entschieden vor. Er verfährt dabei wie folgt: 1 g Ferr. carbon. sacchar. wird mit 5 cc HCl übergossen und bis zur Erzielung einer klaren, gelben Lösung gelinde erwärmt, diese wird mit 10 cc Wasser verdünnt, zunächst mit 60 cc Kaliumpermanganatlösung (1 : 1000) und nach dem Verschwinden der rothvioletten Farbe mit 1 g Jodkalium versetzt. Nach einstündigem Stehen wird mit $^{1}/_{10}$-Normalthiosulfatlösung titrirt, von welcher bis zur Entfärbung 17,0—17,9 cc verbraucht werden müssen.

Die Prüfung des Milchzuckers auf organische Verunreinigungen geschieht nach der U. St. Ph. dadurch, dass man ihn auf Schwefelsäure streut, wobei er sich innerhalb 30 Minuten nicht schwärzen darf. La Wall und Pursel[1]) fanden nun gelegentlich der Untersuchung einer Probe von Milchzuckerkrystallen, dass sie, obgleich sie den richtigen Polarisationsgrad zeigten, der obigen Anforderung nicht entsprachen. Schuld an der Färbung war der Faden, an dem die Krystalle aufgezogen waren, denn der Grad der Färbung hing direct von der Menge der im Milchzucker vorhandenen Fadentheilchen ab. Verff. empfehlen daher eine gewisse Vorsicht bei der Verwendung von Fäden und die Polarisation als Haupterkennungsmittel für die Reinheit von Milchzucker.

W. Syniewski[2]) hat die von ihm mittelst Natriumsuperoxyd dargestellte *lösliche Stärke*[3]) weiter untersucht und durch wiederholte fractionirte Fällung des Körpers aus wässriger Lösung mittelst Alkohol und darauf folgende Polarisation festgestellt, dass in dem Präparat ein einheitlicher Körper vorliegt. Das Drehungsvermögen der löslichen Stärke wurde endgültig zu $[\alpha]20/D = 195,3$ in 10 %iger Lösung ermittelt. Man kann 12,5 %ige und selbst noch concentrirtere Stärkelösungen darstellen, indess trüben sich diese hochprocentigen Lösungen allmählich und scheiden schliesslich einen weissen, in Wasser unlöslichen Niederschlag ab, der offenbar durch Wasserabspaltung aus dem löslichen Körper entstanden ist. Mit überschüssigem Barytwasser giebt die unlösliche Stärke einen Niederschlag von der Zusammensetzung $C_{18}H_{32}O_{16}.BaO$ und bei der Behandlung mit Acetylchlorid liefert sie ein in Wasser unlösliches, bei 110 bis 120° schmelzendes Acetylderivat $C_{18}H_{25}O_{16}(COCH_3)_7$.

In einer neueren Abhandlung hat A. Wroblewski[4]) seine früher mitgetheilte Vorschrift zur *Herstellung löslicher Stärke*[5]) in folgender Weise abgeändert: 100 g Reisstärke werden mit 2 %ig. Kalilauge bis zur Entstehung einer völlig flüssigen

1) Americ. Journ. of Pharm. 70. 343. 2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1898, 1791. 3) d. Bericht 1897, 421. 4) Journ. de Pharm. et de chim. 1898, VIII, 314. 5) d. Bericht 1897, 420.

Mischung sorgfältig verrieben und darauf nach 3- bis 4stündigem Stehen unter Umrühren mit weiteren Mengen Kalilauge versetzt, so dass das Volum der Mischung 600 bis 800 cc beträgt. Man erhitzt bis zur völligen Verflüssigung der Masse auf dem Wasserbade, darauf noch 20 bis 30 Minuten auf freier Flamme, filtrirt, übersättigt mit Essigsäure und fällt schliesslich mit dem gleichen Volum 95 %ig. Alkohol. Der Niederschlag wird wieder gelöst, nochmals gefällt und darauf mit möglichst wenig Wasser aufgenommen. Die Lösung giesst man in dünnem Strahle in eine grosse Menge absoluten Alkohols. Den abfiltrirten Niederschlag wäscht man mit Alkohol und Aether und trocknet im Vacuum. Die Ausbeute beträgt 50 bis 60 %. Die so erhaltene lösliche Stärke erscheint als ein schneeweisses, nicht im Mindesten hygroskopisches Pulver, welches in Alkohol von 40 % und mehr unlöslich ist und nicht dialysirt werden kann 100 Th. Wasser lösen 3 bis 4 g der Substanz zu einer schwach opalisirenden Flüssigkeit, welche durch die Sulfate von Ammonium, Magnesium und Natrium, nicht aber durch Chlornatrium gefällt wird. Auch Tannin erzeugt einen Niederschlag, der aber nach dem Auswaschen mit Alhohol in Wasser löslich ist. Hingegen werden verdünnte Lösungen der löslichen Stärke nicht durch Phosphorwolfram- und Phosphormolybdänsäure, Kaliumquecksilberjodid, Bleiacetat, Sublimat und Mercuronitrat gefällt und Bleiessig giebt nur eine schwache Trübung.

In Bezug auf die chemische Natur der sog. löslichen Stärke äusserte A. Wróblewski[1]) folgende Ansicht: Er hält die lösliche Stärke für das erste hydrolytische Umwandlungsproduct der genuinen Stärke, welches durch seine Wasserlöslichkeit charakterisirt ist und eine durch Thonzellen filtrirbare Lösung liefert. Die lösliche Stärke reducirt Fehling'sche Lösung nicht und färbt sich mit Jod rein blau. Wahrscheinlich giebt es nur eine lösliche Stärke. Verf. betrachtet die Verbindung als das erste Glied in der Reihe der Dextrine, von denen sie sich nur durch den Farbenton der Jodreaction und das Verhalten gegen Fehling'sche Lösung unterscheidet. Diese Unterschiede hält Verf. jedoch für unwesentlich, um so mehr, da die lösliche Stärke hinsichtlich der Jodreaction dem Erythrodextrin viel näher steht, als letzteres dem Achroodextrin. Was das Verhalten gegen Fehling'sche Lösung betrifft, so ist noch nicht sicher festgestellt, dass die höheren Dextrine reducirend wirken. In vielen Fällen sind diesbezügliche Beobachtungen jedenfalls durch geringe Maltosegehalte der Dextrine verursacht worden. Wenn weiter bislang behauptet wurde, dass die lösliche Stärke ein durch Hydrolyse entstandenes Abbauproduct der Stärke deshalb nicht sein könne, weil sie Fehling'sche Lösung nicht reducire, so erinnert Verf. daran, dass es noch andere hydrolytische Spaltungsproducte giebt, welche nicht reducirend wirken, insbesondere die Albumosen. Hingegen spricht

---

1) Chem. Ztg. 1898, 374.

für die Natur als hydrolytisches Spaltungsproduct ihre Entstehung durch Einwirkung von Diastase, verd. Säuren und verd. Alkalien, also lauter specifischer hydrolysirender Agentien. Auch der Umstand, dass die lösliche Stärke Acetylverbindungen liefert, spricht dafür, dass sie Hydroxylgruppen enthält.

Die sog. lösliche Stärke von W. Syniewski[1]), welche durch Einwirkung von Natriumperoxyd erhalten wird, betrachtet er nicht als durch Hydrolyse entstanden, sondern als ein Oxydationsproduct der Stärke.

Eine Vereinfachung in der Herstellung von Zinkjodid-Stärkelösung von H. Seyda[2]). 2—3 g Kartoffelstärke werden mit 50 bis 100 cc Wasser in einem rauhen Porzellanmörser auf das innigste angerieben. Die Mischung wird etwa 1 Stunde bedeckt stehen gelassen und dann in einer Selterflasche in einem Rübölbade 2 bis 4 Stunden bei ca. 130° C. erhitzt. Nach einiger Abkühlung wird die Flüssigkeit in einen Literkolben mit heissem Wasser gespült, zu etwa ³/₄ Liter aufgefüllt, umgeschüttelt, 24 Stunden bei Seite gestellt und dann erst durch ein Faltenfilter gegeben. Nun folgen die Zusätze der klaren Lösungen von 20 g Zinkchlorid und 2 g Jodzink. Letzteres ist nach Vorschrift des D. A.-B. aus Zinkpulver und Jod zu bereiten; die fertige Zinkjodidlösung muss aber stets durch eine Vorprobe mit einem Theil der Stärkelösung auf etwaigen Gehalt an freiem Jod geprüft werden, ehe sie den ganzen Vorrath zugefügt wird. Tritt geringe Bläuung ein, so kann dieselbe ohne Schaden der Lösung durch vorsichtiges Zufügen einer stark verdünnten (z. B. $\frac{n}{100}$) Natriumthiosulfatlösung beseitigt werden. Sind sämmtliche Ingredienzien mit einander vereinigt, so wird auf 1 Liter aufgefüllt, umgeschüttelt und nach 24stündigem Stehen, wenn nöthig, nochmals filtrirt. Dieselbe stellt so eine klare, unbegrenzt haltbare Zinkjodid-Stärkelösung mit dem vorgesehenen Stärkegehalte dar.

Liquor Amyli volumetricus. Bei diesem Reagens wird von Klar[3]) eine Prüfung auf zuverlässige Beschaffenheit vermisst, da die Zinkjodidstärkelösung leicht jodathaltig werden kann und dann mit einer beliebigen Säure in der bekannten Weise reagirt; man könnte demnach die Säure für chlorhaltig oder als mit niederen Stickstoffoxyden verunreinigt ansehen. Der Genannte schlägt deshalb folgende Prüfung vor: „10 cc Jodzinkstärkelösung dürfen nach dem Ansäuern mit verdünnter (völlig chlor- und stickstofffreier) Schwefelsäure innerhalb 2 Minuten und bei Lichtabschluss eine Blaufärbung nicht zeigen". Die Verwendung von gewöhnlichem käuflichen Zinkjodid, das meist Jodat enthält, ist nicht rathsam, und die Aufbewahrung des Liquor geschehe in kleinen, braunen, völlig gefüllten Flaschen.

---

1) Pharm. Centralh. 1897, 38. 887. 2) Chem.-Ztg. 1898, S. 1086.
3) Pharm. Centralh. 1898, 5.

Ueber die Verzuckerung der Stärke durch die Amylase des Malzes; von Henri Pottevin [1]).

Ueber Jodstärke; von C. O. Harz [2]). Verf. versuchte bei drei verschiedenen Stärkearten theils im Rohzustande, theils verkleistert, das Absorptionsvermögen für Jod festzustellen. Die Methode war folgende: Etwa 2 g Stärke wurden mit Wasser geschüttelt, dann 25 cc n/10 Jodlösung hinzugegeben, mit 20 g krystallisirtem Magnesiumsulfat versetzt, auf 500 cc aufgefüllt, 24 Stunden stehen gelassen. Nach völligem Absitzen wurde in einem aliquoten Theile der Flüssigkeit das noch vorhandene überschüssige Jod durch Titriren mit n/10 Natriumthiosulfat unter Zusatz von etwas löslicher Stärke als Indicator zurücktitrirt. Es nahmen die Stärkearten, auf wasserfreie Substanz berechnet, folgende Procente Jod im Mittel auf: 1. Reisstärke, im Rohzustande 6,44, verkleistert 17,61 %. 2. Kartoffelstärke, im Rohzustande 6,73, verkleistert 20,86 %. 3. Weizenstärke, im Rohzustande 7,62, verkleistert 20,72 %. 4. Lintner's lösliche Kartoffelstärke, geformt 17,03, gelöst 21,55 %. Payen gab für seine Jodstärke die Formel $(C_6H_{10}O_5)_{10}J$ an. Für diese würden 7,2 % Jod erforderlich sein, also annähernd die für die Rohstärkearten gefundene Mittelzahl, während die Formel von Mylius $4[(C_6H_{10}O_5)_4J] + HJ$ 19,6 % Jod verlangt. Die Lintner'sche lösliche Stärke wird vielleicht eine dritte Jodverbindung bezw. Jodstärkelösung darstellen.

Ueber die Einwirkung von schwefliger Säure auf Stärke. Bei Behandlung von Stärke mit Schwefligsäureanhydrid bei Temperaturen unter 0° C. findet nach Beobachtung von Albert Bergé [3]) keinerlei Einwirkung statt. Sobald man aber die Temperatur steigert, entweder indem man die Operation in einem geschlossenen Gefäss vornimmt, oder indem man den Gasstrom von schwefliger Säure über erhitzte Stärke leitet, tritt zunächst Umwandlung in lösliche Stärke und darauf in Dextrin ein. Die Umwandlung in Dextrin ist vollständig bei 135—140°, während ein Ueberschreiten dieser Temperatur gelb gefärbte Producte liefert. Unter 115° entsteht nur sehr wenig Dextrin, so dass man auf diese Weise fast dextrinfreie lösliche Stärke darstellen kann. Von besonderer Wichtigkeit für die Technik erscheint die Beobachtung des Verfassers, dass bei Behandlung von völlig wasserfreier Stärke mit trockener schwefliger Säure ein fast absolut reines Dextrin, welches besonders frei von Dextrose ist, erhalten werden kann. Zu dem Zweck wird die Stärke, um sie vollständig zu entwässern, zunächst 6 Stunden lang auf 120° erhitzt und dann bei 140° mit einem Strom von schwefliger Säure, der durch concentrirte Schwefelsäure getrocknet ist, behandelt. Während das sonst im Handel anzutreffende Dextrin immer ziemlich erhebliche Dextrose-

1) Comptes rendus CXXVI, 1218—21. 2) Alkohol 1898, S. 116; durch Chem. Rep. 1898, S. 86. 3) Journ. de Pharm. et de Chim. 1898, VII, S. IV.

mengen enthält, gelang es dem Verfasser auf diese Weise ein Product mit nur 0,1 % Glykose zu erzielen.

Darstellung von löslichen Verbindungen von Stärke und Gummiarten mit Formaldehyd. D. R.-P. 89378 von A. Classen in Aachen. Man kann zu Verbindungen von Stärke und Gummiarten mit Formaldehyd gelangen, die in Wasser und Glycerin löslich sind, wenn man wie folgt verfährt. Die Einwirkung des Formaldehyds auf die Stärke bezw. Gummiarten wird unter Druck bei einer Temperatur von 100—115° vorgenommen, das Reactionsproduct mit Alkohol gereinigt, dann bei 50—60° getrocknet und das fein vertheilte Product zur Entfernung des noch vorhandenen freien Formaldehyds wiederholt mit Alkohol ausgekocht. Auch hierbei können an Stelle des Formaldehyds solchen abgebende oder in solchen spaltbare Substanzen oder dem Formaldehyd verwandte Verbindungen angewendet werden. Die löslichen Formaldehydverbindungen spalten wesentlich leichter Formaldehyd ab als die unlöslichen, so dass sie sich zur internen Anwendung und zu Injectionen besonders eignen.

Verbindungen der Stärke und ähnlicher Stoffe mit Acetaldehyd oder Paraldehyd, die zur Wundbehandlung, besonders zur Behandlung von Ulcus molle und von tuberkulösen Geschwüren sehr geeignet sein sollen, gewinnt Alexander Classen in Aachen (D. R.-P. 95518) in der Weise, dass er Stärke oder stärkeähnliche Substanzen (Dextrine, Gummi, Pectinstoffe) mit Acetaldehyd oder Paraldehyd auf höhere Temperaturen unter Druck erhitzt und die Reactionsproducte durch Alkohol oder dergl. von überschüssigem Aldehyd befreit. Die erhaltenen Verbindungen stimmen in ihren äusseren Eigenschaften mit den entsprechenden von demselben Erfinder dargestellten Verbindungen des Formaldehyds überein.

Das Glykogen der Pilze und Hefen. Aus den Untersuchungen von G. Clautriau [1]) geht hervor, dass die verschiedenen aus pflanzlichen und thierischen Substanzen hergestellten Glykogenpräparate analoges chemisches Verhalten zeigen. Sie alle liefern opalisirende Lösungen, in welchen durch Alkohol, Essigsäure und verschiedene Salzlösungen Fällungen hervorgerufen werden. Im Allgemeinen entsprechen die Glykogene der Formel $6(C_5H_{10}O_5) + H_2O$. Sie sind stark rechtsdrehend und zeigen alle denselben Drehungswinkel. Unter der Einwirkung des Speichels gehen sie in Maltose über, während sie durch Säuren zur Dextrose invertirt werden. Geringe Unterschiede zeigt das Hefenglykogen in seinem Verhalten zu Jodlösung, mit welcher es sich braunviolett färbt, im Gegensatz zu dem Braunroth der übrigen Glykogene. Die Färbung verschwindet bei den meisten Glykogenen schon bei einer Temperatur von 58—60°, bei dem aus Hefe dargestellten Präparat hingegen erst bei 72—73°. Verfasser vermuthet, dass diese geringen Abweichungen durch Polymerisation bedingt werden.

1) Der Bierbrauer 1896, IX S. 131.

Chagual-Gummi. Die bis jetzt bekannten Gummisorten bestehen aus Anhydriden von Glykosen (Galactose, Xylose, Arabinose), denen in manchen Fällen andere, nicht genau charakterisirte Verbindungen beigemengt sind. Sie entstammen dicotylen Pflanzen, während das Chagual-Gummi von einer monocotylen Pflanze, einer Paya-Art, abstammt. Wie E. Winterstein [1]) gefunden hat, liefert diese Gummisorte bei der Hydrolyse inactive Galactose und Xylose. Inactive Galactose wurde bisher als Umwandlungsproduct bei der Hydrolyse von Kohlenhydraten noch nicht erhalten.

Ein neues Reagens auf Cellulose. Die üblichen Reagentien können in drei Gruppen geschieden werden: 1. Jodreagentien, 2. Farbstoffe, welche die Cellulose in saurem Bade (Orsellin B B) und schliesslich 3. solche, welche sie in alkalischem Bade färben (Congo, Benzo-Purpurin, Brillant-Azurin etc.). Erstere bestehen aus Gemengen von Jod und Säuren oder von Jod und Metallsalzen, welche der Cellulose eine violette oder blaue Farbe verleihen. Statt derselben empfiehlt A. Cutolo [2]) die Verwendung rauchender Jod-Jodwasserstoffsäure von 0,45—0,60° Bé und zwar in folgender Anwendungsart: Die zu untersuchenden Pröbchen werden auf einem Objectglase mit Wasser oder Alkohol befeuchten und der Flüssigkeitsüberschuss mit Filtrirpapier abgesaugt. Jetzt werden sie mit einigen Tropfen der Säure befeuchtet und ausgewaschen. Man kann jetzt direct untersuchen, um aber die Färbung beständig zu machen, ist vorheriges Zufügen einiger Tropfen jodirter Chlorcalciumlösung zu empfehlen. Ist letztere concentrirt, so nehmen die Membranen eine violette, ist sie verdünnt, eine blaue Farbe an.

Herstellung von schwer verbrennlichem Celluloid. D. R.-P. No. 99 577 von Hagemann u. Co. in Ludwigshafen a. Rh. Nitrocelluloselösung bezw. Nitrocellulose, welche mit Lösungsmitteln zu einer dickflüssigen Masse durchgearbeitett ist, wird mit einer concentrirten wässerigen Lösung eines leicht löslichen, durch Alkali fällbaren Metallsalzes versetzt. Aus letzterem wird durch Zusatz von Alkali das Metallhydroxyd ausgefällt und das, nach dem Auswaschen mit Wasser resultirende Product in der für die Darstellung des Celluloids üblichen Weise weiter verarbeitet.

Zur Erklärung der Explosionserscheinungen der Nitrocellulose; von W. Will und F. Lenze [3]).

---

1) Ber. d. d. chem Ges. 1898, 31. 1871. 2) L' Orosi 1897, 303.
3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. XXXI, 68—90.

2. Organische Verbindungen mit geschlossener Kohlenstoffkette.

I. Benzolderivate.

a. Kohlenwasserstoffe und Substitute derselben.

Pix Lithanthracis depurata; von O. Schweissinger[1]). Der rohe Steinkohlentheer des Handels ist eine sehr dicke, schwer flüssige, tiefschwarze Masse, welche durch die darin suspendirte Kohle die Hände und alle Geräthschaften beschmutzt. Diese ausserordentlich fein vertheilte Kohle lässt sich von der Haut sehr schwer entfernen, sie ist äusserst voluminös und fein. Zur Reinigung des Theers hat Verf. verschiedene Lösungsmittel, wie Benzol, Aceton, sowie eine Mischung von 20 Theilen Benzol und 73 Theilen Aceton angewendet. Obgleich ein Gemisch von 10 Theilen Benzol und 70—80 Theilen Aceton das beste Lösungsmittel für Steinkohlentheer ist, empfiehlt Verf. doch nur das eine oder das andere zu gebrauchen und schlägt vor, 1 Theil Steinkohlentheer mit 3 Theilen Aceton (bei 56° siedend) oder 3 Theilen Benzol (Siedepunkt 58°) sorgfältig durchzuschütteln, nach 24stündigem Stehen und mehrfachem Durchschütteln zu filtriren und das Filter mit dem Lösungsmittel nachzuwaschen. Die Lösung stellt man noch eine Zeit lang beiseite, filtrirt eventuell nochmals durch ein dichtes Filter und destillirt bei niedriger Temperatur ab. Die Ausbeute ist schwankend, sie beträgt bei gutem Theer etwa 80 %. Der so erhaltene gereinigte Steinkohlentheer ist eine in der Kälte dickflüssige, braunschwarze, in dünnen Schichten durchscheinende Masse, die in Aceton und Benzol völlig, in absolutem Alkohol und Aether theilweise, in gewöhnlichem Weingeist wenig löslich ist. Mit Salbenkörpern, Adeps, Vaselin, Lanolin lässt er sich leicht mischen, in 10 %igen Salben eingerieben, färbt er die Haut wenig und kann ohne Zurücklassung brauner Stellen mit Watte abgewischt werden. Das Liantral stimmt in seinem Verhalten mit dem oben beschriebenen Producte überein, ist jedoch etwas dünnflüssiger, weil es noch eine geringe Menge Benzol enthält. Für die Verwendung in der Officin ist es angenehmer, den gereinigten Steinkohlentheer so dünnflüssig zu haben, dass er ohne Erwärmung aus der Flasche fliesst. Durch einen Zusatz von 1—2 % Benzol ist die richtige Consistenz leicht zu erhalten. Verf. zieht Aceton zur Reinigung vor, weil es bei niedriger Temperatur verdampft, die Theerlösungen mit Aceton besser absetzen, leichter filtriren und weniger Kohle durch die Filter lassen.

Neueres über Steinkohlentheer (Liantral); von Leo Leistikow[2]).

1) Pharm. Centralh. 1898, S. 933.
2) Monatheft pract. Derm. 1898, S. 397.

Verf. hat mit Troplowitz Versuche über die Löslichkeit des Steinkohlentheers angestellt und gefunden, dass man mit Benzol allein unter geeigneten Bedingungen und Verwendung guter Apparate eine vollkommene Extraction des Steinkohlentheers erzielt. Als Rückstand bleibt nur 30 % eines Gemisches von Kohle und durchaus unlöslichen und auch unwirksamen Brandharzen, so dass die Benzollösung alle wirksamen Bestandtheile des Theers enthält. Die Theerlösung wird vom Benzol befreit, und zwar so, dass auch die flüchtigsten Bestandtheile des Theers nicht verloren gehen; es bleibt dann das unter dem Namen Liantral in den Handel gebrachte eingedickte Steinkohlentheerextract zurück. Verf. empfiehlt dasselbe an Stelle von Liquor Anthracis, Tinct. Lithantracis und der gebräuchlichen Holztheersorten. Angewendet wird es entweder rein zu Pinselungen oder in 5—20%igen Salben mit Unguentum Caseïni oder als Liantralkaseïnfirnis und als Liantralpflastermull. Bei hartnäckiger Alopecia capitis bewährte sich folgende Salbe. Liantral 5—10,0, Sapon. virid. 5,0, Adipis 45,0.

Directe Einführung von Quecksilber in aromatische Verbindungen. Dimroth[1]) hat gefunden, dass directer Ersatz von Wasserstoffatomen des Benzolkerns durch die einwerthigen Reste von Quecksilberoxydsalzen Hg X eine allgemeine und leicht durchführbare Reaction zu sein scheint. Erhitzt man z. B. Benzol mit trockenem Quecksilberacetat mehrere Stunden auf 100°, so ist neben freier Essigsäure Phenylquecksilberacetat entstanden: $C_6H_6 + Hg(OCOCH_3)_2 = CH_3.CO_2H + C_6H_5.Hg.OCOCH_3$ Ganz analog verhält sich das Toluol. Besonders leicht erfolgt die Reaction mit Phenol. Werden concentrirte wässerige Lösungen von Phenol und Quecksilberacetat gemischt, so scheiden sich langsam bei gewöhnlicher Temperatur, sehr rasch auf dem Wasserbade reichliche Mengen Krystallnädelchen ab, welche aus Oxyphenyldiquecksilberdiacetat $HO.C_6H_3(Hg.OCOCH_3)_2$ bestehen. In der Mutterlauge sind zwei weitere Verbindungen enthalten, die am besten als Chloride isolirt werden. Man versetzt heiss mit Kochsalzlösung und filtrirt von dem pulverigen Niederschlage — p-Oxyphenylquecksilberchlorid $HO.C_6H_4.HgCl$ — sofort ab, während die entsprechende Orthoverbindung aus der Mutterlauge in schönen lancettförmigen Krystallen erhalten wird. Erstere Verbindung krystallisirt man aus Alkohol, letztere aus heissem Wasser um. Nach Ansicht des Verf. gehört eine Reihe von Verbindungen, die als Quecksilbersalze substituirter Phenole — so des Thymols, der Salicylsäure — therapeutisch verwendet werden, vermuthlich ebenfalls in die Gruppe der metallorganischen Verbindungen.

Aromatische Wismuthverbindungen stellte A. Gillmeister[2]) dar. Diphenylwismuthjodid $(C_6H_5)BiJ$ wurde erhalten durch Umsetzen von Phenylwismuthchlorid mit Jodkalium, indem eine alkoholische Lösung des Dichlorids mit einer ebensolchen Lösung

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1898. 2154. 2) Ebenda 1897. 2843.

der berechneten Menge von Jodkalium versetzt wurde. Durch Umkrystallisiren des hellgelben Niederschlags aus Benzol wird es in schön citronengelben Nadeln erhalten. Es ist nicht unverändert in Alkohol löslich, sondern zerfällt mit demselben zum Theil in Wismuthoxijodid und Benzol: $(C_6H_5)_2BiJ + H_2O = BiOJ + 2C_6H_6$ Dasselbe findet beim Liegen der Verbindung an feuchter Luft statt. o-Wismuthtritolyl o-$(C_6H_4.CH_3)_3Bi$ wurde erhalten durch Erhitzen von reinem o-Bromtoluol mit Wismuthnatriumlegirung im Oelbade auf 180° und Umkrystallisiren aus warmem Benzol. Das o-Wismuthtritolyl bildet farblose rhomboëdrische Krystalle und ist in Chloroform und Benzol leicht löslich. — Das Dichlorid $C_6H_4.CH_3)_3BiCl_2$ wird erhalten durch Zuleiten von Chlor zu einer Lösung voriger Verbindung in Chloroform. Es krystallisirt aus einem Gemisch von Alkohol und Chloroform in weissen rhombischen Krystallen. — Das Dibromid $(C_6H_4.CH_3)_3BiBr_2$ scheidet sich aus auf Zusatz von Brom zu einer Lösung von Wismuthtritolyl in Petroläther. Es bildet gelbe Nadeln. — Das Nitrat $(C_6H_4.CH_3)_3Bi(NO_3)_2$ wird aus dem Chlorid durch Umsetzung mit Silbernitrat dargestellt. Es krystallisirt aus Chloroform oder Benzol in rhombischen Krystallen, die beim Erhitzen verpuffen.

Darstellung von Acetanilid oder der Acettoluide. Bisher hat man bei der Acetylirung des Anilins und der Toluidine die Essigsäure immer in der concentrirtesten Form als Eisessig angewandt, indem man der Ansicht war, dass, da die Reaction von der Ausscheidung von Wasser abhängig sei gemäss der Gleichung: $C_6H_5NH_2 + CH_3COOH = C_6H_5NH.COCH_3 + H_2O$, die Gegenwart von Wasser möglichst zu vermeiden sei. Das neue Verfahren beruht auf der Beobachtung, dass die Acetylirung des Anilins und der Toluidine auch mit verdünnter Essigsäure in gewinnbringender Weise bewirkt werden kann, wenn man in einem geschlossenen Gefässe unter Druck arbeitet. Hierdurch werden die Herstellungskosten der betreffenden Anilide erheblich herabgesetzt. D. R. P. 98070. Wm. J. Matheson & Co., New-York.

Pawlewski[1]) hat gefunden, dass die *Acetylirung von Amidoverbindungen* mittelst der Thioessigsäure sehr glatt verläuft. Die Reaction geht fast momentan vor sich, man erhält fast reine Producte in nahezu theoretischer Menge. Acetanilid $C_6H_5.NH.C_2H_3O$ erhält man z. B. bei der Einwirkung von Essigsäure ziemlich schwer. Man muss einen grossen Ueberschuss von Essigsäure nehmen und 1—2 Tage lang im Sieden erhalten. Die Thioessigsäure wirkt auf das Anilin sogleich, es entweicht reichlich H_2S, alles erstarrt zu einer krystallinischen Masse und das zweimal aus Alkohol umkrystallisirte Product ist reines Acetanilid. — Nitracetanilid, Methylacetanilid und andere Derivate wurden auf diese Weise ebenso leicht erhalten.

Ein eigenthümliches Verhalten von Acetanilid zu rauchender Salpetersäure, welches als Identitätsreaction für Acetanilid betrachtet

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1898. 661.

werden darf, beschrieb Kunz-Krause auf der Düsseldorfer Naturforscherversammlung. Dampft man nämlich eine kleine Menge von Acetanilid mit rauchender HNO_3 auf dem Wasserbade ein, so hinterbleibt ein gelbrother, selbst entzündlicher, bald explodirender Rückstand. Diese Reaction zeigen ausserdem: p-Chlor- (Brom-, Nitro-) Acetanilid, o-Acettoluid. Die Reaction versagt bei Benzanilid, Acetmethylanilid und Acet-p-toluid.

Ueber eine *neue Farbreaction des Phenylhydrazins* berichtete Louis Simon [1]) (vergl. d. Bericht S. 300).

Zur Bestimmung des Phenylhydrazins. Die Eigenschaft des Phenylhydrazins, mit Arsensäure unter Entwickelung von Stickstoff, Phenol und arsenige Säure zu liefern, nach der Gleichung $As_2O_5 + C_6H_8N_2 = N_2 + H_2O + C_6H_5OH + As_2O_3$, ist von Causse [2]) als Grundlage einer Methode verwerthet worden, welche in einfacher Weise gestattet, die Menge des Phenylhydrazins aus der Menge der gebildeten arsenigen Säure zu ermitteln. Zur Herstellung des erforderlichen Arsensäure-Reagens werden 125 g Arsensäure mit 150 g. conc. Salzsäure und 450 g Wasser auf dem Wasserbade erhitzt und nach eingetretener Lösung das Volum der Flüssigkeit mit Eisessig zu 1 L ergänzt. Die Ausführung der Methode gestaltet sich folgendermaassen: 0,2 g salzsaures Phenylhydrazin oder der freien Base werden in einem 500 cc-Kolben mit 60 cc der Arsensäurelösung am Rückflusskühler gelinde erwärmt, bis die Gasentwickelung beendet ist, und dann zum Sieden erhitzt. Zur Vermeidung des Stossens legt man eine Platinspirale in den Kolben. Nach 10 Minuten langem Kochen lässt man erkalten, verdünnt mit etwa 200 cc Wasser, neutralisirt mit einer Natronlauge, welche 200 g Aetznaton in 1 L enthält, bis Phenolphtaleïn deutlich geröthet wird, säuert von Neuem mit Salzsäure schwach an und giebt endlich 60 cc einer gesättigten Natriumbicarbonatlösung hinzu. Durch Titration mit $^1/_{10}$-Normal-Jodlösung unter Zusatz von 3 bis 4 cc Stärkelösung bestimmt man die Menge arseniger Säure. 1 g As_2O_3 entspricht 0,5454 g Phenylhydrazin.

b. Phenole und zugehörige Verbindungen.

Darstellung von Carbonaten phenolartiger Stoffe. D.R-P. No. 99057 von Chemische Fabrik von Heyden, Ges. m. beschr. H. in Radebeul bei Dresden. Carbonate phenolartiger Stoffe z. B. des Isoeugenols, des Guajakols, des Menthols, werden dadurch erhalten, dass man Kohlensäurechlorid (Phosgen) nicht unmittelbar auf diese Körper oder ihre Salze einwirken lässt sondern zunächst auf Alkohol oder andere Phenole, worauf man die entstandenen Kohlensäure- und Chlorkohlensäureester mit den oben angeführten Phenolen oder ihren Salzen erhitzt. Man vermeidet auf diese

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1898 VII. 242. Pharm. Centralh. 1898. 801.
2) Mon. Scient. 1898. 71.

Weise die Möglichkeit einer schädlichen Einwirkung des Phosgens auf diese leicht veränderlichen Stoffe. Im Gegensatz zu ihren Ausgangsproducten sind die Carbonate frei von Geruch, Geschmack und Aetzwirkung, eignen sich daher besser wie jene zu medicinischen Zwecken.

Isolirung hydroxylirter Phenoläther aus Gemengen. Leonhard Lederer in Sulzbach (Oberpfalz) hat nach einem ihm ertheilten Patente (D. R.-P. 94947) die neue Beobachtung gemacht, dass die hydroxylirten Phenoläther, (wie Guajakol) die Fähigkeit besitzen, mit Kaliumcarbonat krystallisirte Verbindungen der Formel $R_2 . K_2CO_3$, in welcher R einen hydroxylirten Phenoläther bedeutet, zu bilden, eine Eigenschaft, welche dem Phenol und seinen Homologen völlig fehlt. Dies Verhalten der hydroxylirten Phenoläther kann zu deren Gewinnung aus Gemengen mit Phenolen oder mit anderen Substanzen, z. B. Terpene im Nelkenöl, benutzt werden. Aus Holztheerölen wurde auf diese Weise Guajakol, Kreosol, Aethylguajakol, Pyrogalloläther abgeschieden. Man versetzt das Gemenge mit Kaliumcarbonat unter Zusatz von etwas Wasser und befreit die sich ausscheidende Krystallmasse durch Abpressen und Waschen mit Aether von anhaftendem Oele; die krystallisirte Doppelverbindung wird dann mit verdünnten Säuren zersetzt, worauf man den reinen Phenoläther mit Wasserdampf abtreiben kann.

Darstellung unlöslicher Formaldehydverbindungen aus Phenolen bezw. Naphtolen, Formaldehyd und Ammoniak. D. R.-P. No. 99570 von Arthur Speier in Berlin. Löst man mehrwerthige Phenole oder Naphtole in Formaldehydlösungen und giebt, ohne zu kühlen, unter Rühren allmählich einen Ueberschuss von Ammoniak hinzu, so erhält man eine Reihe neuer Verbindungen von hohem Formaldehyd- und Ammoniakgehalt, die im Gegensatz zu den von Moschatos und Tollens[1]) durch Vermischen von Phenolen mit fertig gebildeten Hexamethylentetramin erhaltenen Doppelverbindungen unlöslich sind und hervorragend antiseptische Eigenschaften besitzen sollen. Das aus Resorcin gewinnbare Product ist ein gelbbraunes Pulver, das beim Kochen mit Alkali unter Abspaltung von Formaldehyd zersetzt wird. Das Präparat aus Pyrogallol, ein voluminöses, schwach gelbliches Pulver, schwärzt sich an der Luft. β-Naphtol liefert ein Oel, das bald krystallinisch erstarrt.

Die Einwirhung von Formaldehyd auf Phenolsulfonsäuren studirte Goldschmidt[2]) 10 grm. p-phenolsulfosaures Natrium wurden mit viel starker Salzsäure und einem grossen Ueberschuss von Formaldehyd während zwei Stunden erhitzt, der entstandene Niederschlag abfiltrirt, mit heissem Wasser ausgekocht und darauf mit kalter Natronlauge 24 Stunden stehen gelassen. Der jetzt etwas gelblich gefärbte Niederschlag wird abfiltrirt und mit Salzsäure erhitzt; darauf kocht man mit Alkohol aus und trocknet.

---

1) Ann. d. Chem. 272. 280. 2) Chem. Ztg. 1898. 42.

Mit Nitroprussidnatrium konnte keine Spur von Schwefel nachgewiesen werden. Es hat also ein vollständiger Austausch der Sulfogruppe gegen CH_2OH stattgefunden. Es ist H_2SO_4 ausgetreten und CH_2OH eingetreten. Der Körper stellt das Anhydrid eines Dialkohols des Phenols vor. Kocht man diesen Körper mit verdünnter Natronlauge während einer halben Stunde, filtrirt und löst den Rückstand in kalter Salzsäure, so erhält man den Dialkohol des Phenols als ein weisses, amorphes, unlösliches Pulver $(C_8O_3H_{10})_n$.

Darstellung von Condensationsproducten aus Chinonen und Phenolen. D. R.-P. No. 96565 von P. Friedländer und S. Blumenfeld in Wien. Durch Einwirkung von Chinonen auf aromatische Phenole bei höherer Temperatur mit oder ohne Zusatz eines Condensationsmittels erhält man farblose Condensationsproducte, die sich leicht in Alkalien lösen und durch den Sauerstoff der Luft in gefärbte Oxydationsproducte übergehen, die Condensation vollzieht sich in alkoholischer oder wässriger Lösung, jedoch auch ohne Anwendung eines Lösungs- oder Verdünnungsmittels. Beschrieben werden die Condensationsproducte aus Benzochinon, α- und β-Naphtochinon mit Resorcin, Pyrogallol und α-Naphtol. Sie dienen zur Herstellung von pharmaceutischen Präparaten und Farbstoffen.

Zur Verwerthung roth gewordener Carbolsäure schlägt E. Barth [1]) vor, dieselbe in Wasser zu lösen und in das stark roth gefärbte Carbolwasser gewöhnliche weisse Wolle (3 g Strickwolle pro Liter) einzutragen. Diese nimmt den Farbstoff in etwa 2 Tagen vollkommen auf und lässt bei der Filtration die Carbolsäurelösung klar und farblos abfliessen. Concentrirte Carbolsäure (90 %) konnte auf diese einfache und billige Weise nicht entfärbt werden. Für grössere Mengen roth gewordener Carbolsäure dürfte demnach noch immer eine vorsichtige Rectification aus Glas die zweckmässigste Reinigungsmethode darstellen.

Die Eisenchloridreaction auf Phenol. Bekanntlich giebt wässrige Phenollösung mit Eisenchloridlösung eine blauviolette Färbung. Dagegen soll diese nach O. Hesse in alkoholischer Phenollösung nicht eintreten, der Alkohol soll vielmehr die blaue Phenolreaction aufheben. Peters [2]) hat Gelegenheit gehabt, diese Angaben nachzuprüfen und dabei folgendes gefunden: Mengt man je 5 cc einer 4%igen alkoholischen Phenollösung mit einem Gemische von absolutem Alkohol und Wasser, das von 5:0 cc allmählig abgändert wird bis 0:5 cc, und versetzt die einzelnen Proben tropfenweise mit 10procentiger wässriger Eisenchloridlösung, so beobachtet man in keiner der Proben eine Blauviolettfärbung. Geht man dagegen von 4 procentiger wässriger Phenollösung aus, versetzt je 5 cc nach einander mit einem Alkoholwassergemische, das von 3,5 : 1,5 cc bis zu 0 : 5 cc variirt wird, so erhält man auf Zutropfen

1) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1898. No. 47.
2) Ztschr. f. angew. Chemie 1898. No. 47.

von Eisenchloridlösung eine Violettfärbung, die allerdings bei dem Verhältnisse 3,5 : 1,5 cc noch sehr undeutlich ist. Scharf tritt die Färbung bei dem Verhältnisse 3,25 : 1,75 cc ein. Einer wässrigen Phenollösung können also auf 100 Vol.-Th. Wasser 3,19 Vol.-Th. absoluten Alkohols oder auf 100 Gewichtstheile Wasser 2,53 Gewichtstheile absoluten Alkohols zugesetzt werden, ohne dass beim Eintropfen von 10 %iger wässriger Eisenchloridlösung die Bildung der blauvioletten Färbung verhindert wird. Bei Gegenwart von 3,44 Vol.-Procenten oder 2,73 Gew.-Procenten absoluten Alkohols tritt die Phenolreaction noch undeutlich auf. In Lösungen, die noch mehr Alkohol enthalten, bleibt sie vollständig aus.

Zur Titration von Phenol als Tribromphenol macht K [1]) darauf aufmerksam, dass man in der Regel die bei der Titration stattfindenden chemischen Processe nicht zu einer Gleichung vereinigt, sondern zwei getrennte Gleichungen aufstellt. Entsprechend der ersten Gleichung; $KBrO_3 + 5KBr + 3H_2SO_4 = 3K_2SO_4 + 6Br + 3H_2O$ sind auf ein Molekül $KBrO_3$ 5 Moleküle KBr erforderlich, nun wird aber gleichzeitig nach der zweiten Gleichung: $C_6H_5OH + 6Br = C_6H_2Br_3OH + 3HBr$ wieder Bromwasserstoff gebildet, welcher mit der Bromsäure wieder freies Brom bilden kann, so dass die ganze Gleichung zusammengezogen folgendermaassen lautet: $2KBrO_3 + 4KBr + 3H_2SO_4 + 2C_6H_5OH = 3K_2SO_4 + 2C_6H_2Br_3OH + 6H_2O$. Hiernach sind auf ein Molekül $KBrO_3$ nicht 5 sondern nur 2 Moleküle KBr erforderlich. die KBr-Lösung braucht also nicht 6 g KBr, sondern höchstens 2,5 g zu enthalten. Verf. hat mit einer solchen Lösung Versuche angestellt und durchaus brauchbare Resultate erhalten.

Eine Methode *zur Bestimmung von Phenol,* welche noch einfacher sein soll, als die bisher bekannten, hat Hymans [2]) bekannt gegeben. Derselbe bedient sich zur Bildung des Tribromphenols der Bromwasserstoffsäure und des Kaliumpermanganats und als Indicator einfach einer Carminlösung. Das Verfahren ist kurz folgendes: „Man mischt 5 cc der zu prüfenden Flüssigkeit die man nöthigenfalls so weit verdünnt, dass sie nicht mehr als 5 % Phenol enthält, in einer gut verschliessbaren Flasche mit etwa 10 cc Bromwasserstoffsäure (30 %) und fügt dann unter öfterem Umschütteln nach und nach $^1/_2$-Normalkaliumpermanganat hinzu, bis eine nach kurzem Absetzenlassen entnommene klare Probe der Flüssigkeit Carminlösung (1 Carmin, 80 Wasser, 20 Alkohol) sofort entfärbt, d. h. bis das durch das Permanganat in Freiheit gesetzte Brom durch Phenol nicht mehr gebunden wird. Je 1 cc verbrauchter $^1/_2$-Normalpermanganatlösung entspricht dann 0,00781 g Phenol. Bei sehr dünnen Phenollösungen kann man natürlich auch $^1/_{10}$-N-$KMnO_4$ anwenden. Weiter ist es von Vortheil, der Flüssigkeit, in welcher sich das Tribromphenol bildet, 2—3 Tropfen Chloroform (nicht mehr, weil sonst

---

1) Pharm. Ztg. 1898. 96. 2) Chem. and Drugg. 1898. 308.

Br. gelöst wird) zuzufügen. Es soll hierdurch das Anhaften des Niederschlages an den Gefässwandungen verhindert werden.

Zur Werthbestimmung der rohen Carbolsäure schlägt Carl Smith[1]) wegen der beträchtlich wechselnden Mengen der Phenole in der rohen Säure zuerst eine Vorprüfung mit der Koppeschaar'schen Bromlösung vor. Die Bromphenole sollen sich vollständig abscheiden, während die Bromkresole sich nur unvollkommen absetzen und zum Theil suspendirt bleiben. Durch Vergleich mit Niederschlägen in Lösungen von bekanntem Gehalt an Phenol und Kresol ist dann mit Leichtigkeit das ungefähre Verhältniss von Phenolen und Kresolen festzustellen. Der Gang der eigentlichen Bestimmung ist dann folgender: 1 g der rohen Carbolsäure wird in einem Cylinder mit etwa 100 cc Wasser heftig durchgeschüttelt, zur Marke aufgefüllt, gemischt und filtrirt. 2 cc dieser Lösung (= 0,02 g angewandte Säure) werden mit 10 cc Wasser in ein 100 cc-Fläschchen mit Glasstöpsel gethan und 12 cc $^1/_{10}$-Normal-Bromlösung und 2 cc Salzsäure von 1,163 spec. Gewicht hinzugefügt. Nach $^1/_2$ stündigem gründlichem Schütteln werden, unter Vermeidung von Bromverlust, 2 cc Jodkaliumlösung hinzugefügt und nach abermaligem Schütteln mit $^1/_{10}$-Normal-Thiosulfat titrirt bis zur Entfärbung. Bei starkem Kresolgehalt wird die Lösung oft wieder gelb und muss desshalb der Zusatz von Thiosulfat erneuert werden, bis keine Färbung mehr eintritt. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter von 12 subtrahirt ergiebt die von 0,02 g Carbolsäure verbrauchte Brommenge. Folgende Zahlen sollen zur annähernden Berechnung des Kresol- und Phenolgehaltes dienen, wobei die von dem Theeröl absorbirte Brommenge bereits berücksichtigt worden ist. 0,02 g einer 85 %igen, rohen Carbolsäure, die in verschiedenen Verhältnissen Phenol und Cresole und etwa 10 % Theeröle enthält, verbraucht, wenn vorhanden ist: 1) hauptsächlich Phenol; 11 cc $^1/_{10}$-N.Br. 2) $^3/_4$ Phenol, $^1/_4$ Kresole; 10,65 cc $^1/_{10}$-N.Br. 3) $^1/_2$ Phenol, $^1/_2$ Kresole; 10,30 cc $^1/_{10}$-N.Br. 4) $^1/_4$ Phenol, $^3/_4$ Kresole; 9,95 cc $^1/_{10}$-N.Br. 5) hauptsächlich Kresole; 9,60 cc $^1/_{10}$-N.Br.

Zur Darstellung von Lysol und Creolin empfiehlt Welmans[2]) die Umgehung der Kaliseife dadurch, dass man berechnete Mengen Kalihydratlösung und Oelsäure mischt und die Mischung, wenn man Lysol darstellen will, einfach mit hochprocentigem Kresol durchschüttelt. An Stelle von Alkali kann auch Ammoniak Verwendung finden, wobei die Darstellung noch einfacher und das fertige Product noch billiger sich gestaltet als nach der ersten Methode. Ganz ähnlich lässt sich auch das Kreolin aus niedrigprocentigen Rohkresolen darstellen. Wir verweisen bezüglich des Näheren auf die für die Praxis werthvolle Originalarbeit.

Zur Analyse des Lysols, Creolins und ähnlicher Producte, besonders zur Trennung von Kohlenwasserstoffen, Phenolen und

---

1) Americ. Journ. of Pharm. 1898. No. 8. 2) Pharm. Ztg. 1898. No. 53.

Fettsäuren, geben Clauser und Ditz [1]) eine neue Methode an, welche weit genauer sein soll, als die bisher befolgen und auf der Abscheidung der Fettsäuren (hauptsächlich Oelsäure) als Baryumsalze beruht. Nach experimenteller Prüfung der Grundlage ihres Verfahrens kommen sie zu folgender Arbeitsweise: Etwa 5 g Lysol werden in 100 cc lauwarmen Wassers gelöst und zur vollständigen Bindung der Phenole 20—30 cc 10 %ige Natronlauge zugesetzt. Zur Entfernung der Kohlenwasserstoffe wird darauf mit Aether ausgeschüttelt. Der Aether wird, um ihn von etwas Phenolalkali zu befreien, mit etwas Natronlauge nachgewaschen. Die ätherische Lösung wird mit Pottasche getrocknet, verdampft und der Rückstand über Schwefelsäure getrocknet. Die ausgeschüttelte Lösung wird zur Vertreibung des Aethers erwärmt, mit HCl neutralisirt und mit einem Ueberschusse von Chlorbaryum und einer dem Kresolgehalt annähernd gleichen Menge Barytwasser in der Kälte versetzt. Nach kurzem Rühren filtrirt man den Niederschlag von Baryumoleat ab, wäscht ihn mit barythaltigem Wasser, hierauf mit kaltem, schliesslich mit heissem Wasser. Hierauf wird er vom Filter gespült und mit HCl zersetzt; die abgeschiedene Fettsäure wird darauf filtrirt und nach einer der bekannten Methoden weiter behandelt. Das Filtrat, welches die Kresole enthält, wird angesäuert und auf ein bestimmtes Volum gebracht, worauf man einen aliquoten Theil, nach der Bromidbromatmethode nach Koppeschaar titrirt. Man kennt dann die Brommenge, welche den Gesammtphenolen entspricht. Infolge der unbekannten Zusammensetzung dieses Gemisches und der verschiedenen Bromadditionsvermögen von Phenolen und Kresolen wird eine beliebige Menge der Phenollösung nach dem Ansäuern mit Aether ausgeschüttelt und der getrocknete Aetherrückstand gewogen. Letzterer wird in Natronlauge oder Barytwasser gelöst, auf ein bestimmtes Volum gebracht und wiederum aliquote Theile nach Koppeschaar titrirt und auf die Gesammtmenge umgerechnet. Man erhält dann Procent Phenol aus der Gleichung: Procent Phenol $= \frac{100 \cdot a \cdot \alpha}{b \cdot c}$, worin a = g Brommenge, die den Gesammtphenolen entspricht α = g Menge der ausgeätherten Phenole, b = g Bromadditionsvermögen derselben, c = g Lysolgewicht.

Zur Prüfung des Creolins, von welchem Gawalowski [2]) zehn verschiedene Sorten untersucht hat, stellt derselbe als Kriterien für die Brauchbarkeit desselben in erster Reihe leichte, dauernde Emulgirbarkeit, milden Geschmack, theerartig aromatischen, nicht unangenehmen Geruch und selbstverständlich eine angemessene bacterientödtende Wirkung auf. Ferner hat sich die Prüfung zu erstrecken auf: 1) die Ermittlung des zwischen 1,02 bis 1,10 liegenden specifischen Gewichtes; 2) den Phenolgehalt; 3) Reaction (ob neutral oder höchstens schwach alkalisch); 4) Harzgehalt (Klebrigkeit); 5) Gehalt an indifferenten Kohlen-

1) Chem. Centralbl. 1898. II 15. 2) Oester. Ztschr. f. Pharm. 1898. 8.

wasserstoffen und neutralisirten Säuren; 6) Abwesenheit directer Blutgifte. Im Allgemeinen wird man das Creolin als ein Gemenge von Phenolen oder Sulfophenolen, Cresol oder Sulfokresol, nebst indifferenten Kohlenwasserstoffen, Fettseife allein, oder Fettseife und Harzseife, oder Harzseife allein, ausserdem auch Alkohol, Glycerin und variablen Gehalt an Theerbasen zu erkennen haben. Je nach der Fabrikmarke schwankt diese Zusammensetzung erheblich.

Die Bestimmung von Phenol in Kresolseifenlösungen, wie Lysol, Creolin und anderen seifenhaltigen Desinfectionsmitteln, welche keine alkalische Reaction zeigen und die Phenole nur in ungebundenem Zustande enthalten, lässt sich nach Spalteholz [1]) für practische Zwecke genau in folgender Weise vornehmen: Man erhitzt das Untersuchungsmaterial vortheilhaft in einem kleinen eisernen Kessel, bis auf 220°, was mit einiger Vorsicht geschehen muss, weil sonst die Masse infolge des Wassergehaltes leicht übersteigt. Hierauf treibt man mit Wasserdampf ab und hält dabei die Temperatur auf 200 bis 220° C. Die Operation setzt man so lange fort, bis der Wasserdampf keine Oeltröpfchen mehr mit sich führt und nur reines Wasser übergeht. Bei Substanzen, welche Oleïnseifen enthalten, darf die Temperatur nicht höher als bis ca. 210° gesteigert werden, weil schon bei ca. 220° C. die Oleïnseife bei Gegenwart von Wasserdampf gespalten wird und Oleïn mit übergeht, was direct dadurch erkennbar ist, dass sich eine Oelschicht auf der Oberfläche des Wassers in der Vorlage zeigt. Bei ca. 210° C. tritt indessen eine Spaltung von Oleïnseife noch nicht ein, während Harzalkaliseifen auch bei 220° noch unzersetzt bleiben. Die in der Vorlage aufgesammelten Destillationsproducte bestehen neben Wasser je nach dem Untersuchungsmaterial entweder nur aus Phenolen, wie beim Lysol, oder aus Gemischen von Phenolen und Theerkohlenwasserstoffen, wie beim Creolin. Die so von den Seifen getrennten Phenole können nunmehr in gewöhnlicher Weise entweder direct als solche oder in Form ihrer Verbindung bestimmt werden. In bequemer Weise kann man zum Ziele gelangen, wenn man das ganze in der Vorlage befindliche Destillationsproduct mit Benzol auszieht, wobei zugleich die im Wasser gelösten Antheile von Phenolen mit vom Benzol aufgenommen werden, hierauf das Wasser abscheidet und die im Benzolauszuge befindlichen Phenole mit Natronlauge bestimmt.

Ueber den Desinfectionswerth des Kresamins (Aethylendiaminkresol). Von Heinr. Eckstein [2]) Das Kresamin stellte ein einfaches Gemisch von Kresol mit Aethylendiamin dar und zwar derart, dass unter einer 1 % Kresaminlösung eine Flüssigkeit zu verstehen ist, die sowohl 1 % Trikresol als auch 1 % Aethylendiamin enthält. Es stellt eine farblose, wasserhelle Flüssigkeit von phenolähnlichem Geruche dar, die nach einigem Stehen an

1) Chem. Ztg. 1898. 8. 2) Ther. Month. 1898, S. 209.

der Luft eine hellgelbe Farbe annimmt, ohne indess ihre sonstigen Eigenschaften zu verlieren. Die Reaction ist alkalisch. Die Löslichkeit des Kresols wird durch den Zusatz des Aethylendiamins bedeutend erhöht; eiweisshaltige Flüssigkeiten gerinnen weniger als bei reinen Kresollösungen, was zu erwarten war, da Eiterkörperchen durch 2%ige Aethylendiaminlösung vollständig aufgelöst, Blutkörperchen durch 1/2 %ige Lösungen, wie schon Schaeffer feststellte, zerstört werden. Metallinstrumente werden von Kresamin ebenso wenig angegriffen wie von Kresol allein. Nach den Untersuchungen des Verf. ist Kresamin ein gutes Desinfectionsmittel und besitzt eine grosse Reizlosigkeit. Es erwies sich bei vielen Dermatosen als sehr brauchbar, besonders bei der Behandlung von Ekzem, pustulösen und mit Abzessen einhergehenden Dermatitisformen. Die Applicationsweise besteht in Form von Salben, Pflastermullen und wesentlich von Lösungen (Bädern, Verbänden und Umschlägen).

Ueber die *desinficirende Wirkung des Kresapols* fehlen noch ausgedehntere Erfahrungen. Auf Veranlassung von Tavel hat Tomarkin[1]) Untersuchungen angestellt, um die Brauchbarkeit und die Zweckmässigkeit des Kresapols darzuthun. Er fand, dass für gewisse, wenig resistente Bacterien, wie Bacillus pyocyaneus und Bac. coli die 1/2 %ige Kresapollösung weniger wirksam ist als eine Lysollösung von der gleichen Concentration, dass aber concentrirte Lösungen, wie sie ja gewöhnlich zur Anwendung kommen, in ihrer Wirkungsfähigkeit gleich sind. Mit einer 1%igen Sodalösung vermischt, giebt das Kresapol eine sehr geeignete Lösung zur Sterilisation von Instrumenten und kann auch in dieser Beziehung das Lysol ersetzen; zudem erhält man, was ein nicht geringer Vortheil ist, eine vollkommen klare Lösung, in der die Instrumente sehr gut sichtbar sind.

Thymoljodid. Thymol 50,0, Kaliumjodid 58,0 und Natriumhydrat 50,0 werden in 500 cc Wasser gelöst, worauf man die Lösung allmählich in 2500 cc Kochsalzlösung giesst. Man sammelt den Niederschlag auf einem Filter, wäscht ihn solange mit Wasser aus, bis er frei von Chlor ist, trocknet ihn bei einer 27° C. nicht übersteigenden Temperatur, pulverisirt ihn und bewahrt ihn in gut verschlossenem Gefässe auf. Das Pulver enthält 45% Jod und besitzt die Zusammensetzung $C_{20}H_{24}O_{2}J_{2}$. Anwendung: Als äusserliches Antisepticum.[2])

Darstellung von Jodothymoform. Erwärmt man unter Rühren 100 g Thymol mit 100 cc Formalin und giebt nach einiger Zeit 100 g konc. Salzsäure hinzu, so erfolgt alsbald eine heftige Reaction und es scheidet sich ein zähflüssiges Oel ab, dass beim Erkalten zu einer festen krystallinischen Masse erstarrt. Diese wird gepulvert, zur Entfernung von überschüssigem Formaldehyd nach dem Absaugen gründlich mit Wasser ausgewaschen und an der Luft

1) Centralbl. für Bact. und Parsk. XXIII, 1898, S. 744.
2) Amer. Drugg. and Pharm. Record.

getrocknet. Man löst nun 41,6 g Thymolformaldehyd in 50 cc Alkohol, fügt 12 g fein gepulvertes Jodkali und 32,8 g Jod hinzu und erwärmt das Gemisch eine Stunde gelinde am Rückflusskühler. — Es kann auch eine andere der bekannten Jodirungsmethoden (z. B. JCl_3) zur Anwendung gelangen. Nach Ablauf dieser Zeit wird die Reactionsflüssigkeit mässig gekühlt und dann mit Ammoniak im Ueberschusse versetzt. Hierbei scheidet sich die neue Jodverbindung als amorphkrystallinisches Product in quantitativer Ausbeute ab. Man saugt sofort mit der Saugpumpe ab und wäscht gründlich mit Wasser aus. Das erhaltene Product zeigt eine braungelbe Farbe, hat keinen glatten Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich oberhalb 150°. D. R.-P. 99610.

Darstellung von Bromoxazolid, bezw. Chloroxazolid aus o-Acetyl-p-Halogenphenol und Phenylhydrazin. Wird o-Acetyl-p-Bromphenol, welches direct aus p-Bromphenetol durch Erhitzen desselben mit Acetylchlorid und Aluminiumchlorid und Umkrystallisiren aus Alkohol in Gestalt glänzender, bei 62° schmelzender Krystallblättchen erhalten wird, mit der auf 1 Molekül berechneten Menge Phenylhydrazin in Eisessiglösung einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, so entsteht zunächst das betreffende Ketonhydrazon, das sich aber sofort in einen geschlossenen Ringe umlagert:

$$C_6H_3Br\left\langle\begin{matrix} OH \\ C(CH_3){=}N.NH.C_6H_5 \end{matrix}\right. = C_6H_3Br\left\langle\begin{matrix} O \\ CH(CH_3) \end{matrix}\right\rangle N.NH.C_6H_5$$

Das Condensationsproduct, von dem Erfinder „Bromoxazolid" genannt, bildet aus Alkohol gelbe, glänzende Blättchen, beim langsamen Auskrystallisiren aus verdünnten Lösungen derbere Krystalle, welche bei 167° schmelzen, und ist unlöslich in verdünnten Alkalien. Wird von dem bei 57° schmelzenden o-Acetyl-p-Chlorphenol ausgegangen, so wird das „Chloroxazolid" in gelben, bei 172° schmelzenden Krystallen erhalten. Die neuen Producte sollen sowohl als solche, wie in ihren Derivaten in der Medicin Anwendung finden. D. R.-P. 96659. Ad. Claus, Freiburg i. Br.

Acidum orthophenolsulfonicum (Aseptol). $C_6H_4(OH)SO_3H$ (1 : 2). Das Aseptol kommt wegen der Eigenschaft, Wasser anzuziehen, in Form von 33%iger Lösung in den Handel und bildet so eine braune, mit Alkohol und Wasser mischbare Flüssigkeit vom spec. Gewicht 1,153 bei 15°. Das Aseptol wurde bisher als gutes Antisepticum angewandt und kürzlich von Barral[1]) als Reagens zum Nachweis von Gallenfarbstoff und Eiweiss im Harne empfohlen. Das Aseptol ist nicht zu verwechseln mit einem unter gleichem Namen aus Norwegen in den Handel gebrachten Producte, dem ebenfalls antiseptische Wirkung zugeschrieben wurde; dasselbe ist eine wässerige Lösung von oxychinolinschwefelsaurem Kalium und Seife, welche mit Terpinöl, Glycerin und Alkohol versetzt ist.

1) Pharm. Centralh. 1898. 28.

Das ebenfalls ähnlich klingende Aseptolin bedeutet eine phenolhaltige Pilocarpinlösung.

A. Piutti[1]) hat die Wahrnehmung gemacht, *dass Holz durch o-Bromphenetidin stark gelb gefärbt wird.* Da die gewöhnlichen Spinnfasern und im Allgemeinen die Cellulose, ebenso auch Chitin und Keratin eine solche Färbung nicht geben, so erscheint die Reaction als specifisch für Lignin und kann zum Nachweis des letzteren, beispielsweise im Holzstoff dienen.

Darstellung von Acetophenonphenetidid. D. R.-P. No. 98840 für Valentiner & Schwarz in Plagwitz-Leipzig. Bei der Darstellung von Acetophenonphenetidid durch Condensation von Acetophenon mit p-Phenetidin gemäss Patent No. 87897 besteht eine der Hauptschwierigkeiten darin, dass die bei 135—140° liegende Reactionstemperatur zur Bildung von allerhand farbigen Schmieren Veranlassung giebt, die nur durch eine umständliche Reinigungsmethode von dem Acetophenonphenetidid zu trennen sind. Arbeitet man nun gemäss der Erfindung in der Weise, dass man das Gemisch von Acetophenon und p-Phenetidin im Vacuum auf die Reactionstemperatur erhitzt und danach das Acetophenonphenetidid im Vacuum abdestillirt (bei 210—212° unter 72 mm Druck), so erhält man in einer einzigen kurzen Operation völlig reines Acetophenonphenetidid, während zugleich die Antheile an nicht in Reaction getretenen Componenten fast analysenrein wiedergewonnen werden.

Eine eingehende Untersuchung von Malarin hat E. Erdmann[2]) vorgenommen. Das Malarin, welches von der Firma Valentiner & Schwarz in Leipzig-Plagwitz als Fiebermittel in den Handel gebracht wird, soll angeblich aus Acetophenonphenetidid bestehen. Der Körper soll in citronengelben Nadeln krystallisiren, in Wasser unlöslich sein und bei 88° schmelzen. Erdmann fand dagegen, dass das Malarin mit dem Acetophenonphenetidid nichts gemein hat, dass dasselbe vielmehr ein mit etwas Acetophenon parfümirtes saures citronensaures Salz des p-Phenetidins von der Formel $C_8H_{11}NO \cdot C_6H_8O_7$ ist und dass vor der Anwendung des Malarins als Antinervinum oder Antipyreticum wegen seiner schroffen Wirkung und giftigen Nebenwirkungen gewarnt werden muss. Dieses von Erdmann veröffentlichte Untersuchungsergebniss wurde von der Firma Valentiner & Schwarz[3]) dahin berichtigt, dass das jetzt in den Handel kommende Malarin thatsächlich reines Acetophenonphenetidid darstellt und dass das Präparat, auf welches die von Erdmann angegebenen Analysen stimmen würden, nur im vorigen Jahre bis zum November von ihnen hergestellt und in den Handel gebracht worden ist. Das jetzige Malarin soll keine giftigen Eigenschaften besitzen.

Darstellung von acetphenetidinsulfosaurem Natrium. D. R.-P. No. 98839 für F. Hoffmann-La Roche & Co. in Basel. Das

---

1) Gazz. chim ital. 1898, 168; Chem. Ztg. 1898. Repert 271.
2) Pharm. Ztg. 1898, 114—115. 3) Ebenda 137.

Natriumsalz der bis jetzt unbekannten Phenetidinsulfosäure, die man durch Erhitzen von Phenetidin mit concentrirter oder rauchender Schwefelsäure als eine krystallinische, in reinem Zustande weisse Masse erhält, wird mit Essigsäureanhydrid oder Eisessig mehrere Stunden am Rückflusskühler zum Kochen erhitzt, und das Reactionsproduct durch starken Alkohol von eventuell vorhandenem essigsauren Natrium befreit. Das acetphenetidinsulfosaure Natrium stellt eine röthlichweisse, mikrokrystallinische, hygroskopische Masse dar, die in Wasser leicht, in Alkohol schwerer, in Aether nicht löslich ist. Die Verwendung der Substanz als Antipyreticum bietet gegenüber dem Phenacetin den Vortheil, dass sie wasserlöslich ist und daher viel rascher wirkt.

Durch wiederholtes Kochen von Phenacetin mit Acetanhydrid sind A. Bistrzycki und F. Ulffers[1]) zu einem *Diacethphenetidid* $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OC_2H_5\\N(CO\,.\,CH_3)_2\end{matrix}\right.$ gelangt, das aus Ligroïn in glänzenden, farblosen Nadeln krystallisirt, bei $53^1/_2$ bis 54° schmilzt und unter 12 mm Druck unzersetzt bei 182° siedet. Es löst sich leicht in Alkohol, wenig in Aether, noch weniger in kaltem Wasser. Da das Diacethphenetidid in seiner therapeutischen Wirkung dem Phenacetin gegenüber keine Vortheile bietet und gegen die Luftfeuchtigkeit empfindlich ist, so kommt es für klinische Zwecke nicht in Frage.

Triphenin (Propionylphenetidin) wird hergestellt durch Kochen einer Mischung von Paraphenetidin und Propionsäure. Es bildet ein weisses, geruchloses, glänzendes krystallinisches Pulver von schwach bitterem Geschmack, das bei 120° C. schmilzt, sich aber erst in 2000 Th. Wasser löst, mithin eine bedeutend geringere Lösungsfähigkeit besitzt, als die anderen ähnlichen Mittel (Laktophenin, Phenacetin und Antifebrin). Die Einzeldosis des Triphenins berägt je nach der Individualität 0,5—1,0 und wird am zweckmässigsten in Oblaten verabfolgt; die Tagesdosis soll 3,0 nicht übersteigen. Das Triphenin ist nach Gaude[2]) ein sicher wirkendes Antipyreticum, ein sicher und schnell wirkendes Antineuralgicum und ein ausgezeichnetes Nervinum. Es wirkt nicht selten auch als Hypnoticum.

Valerydin. Den bis jetzt zu arzneilichen Zwecken dienenden Valeriansäurepräparaten und -derivaten, wie Auszüge der Baldrianwurzel, Ammon-, Zink-, Eisen-, Cervalerianate und Valeriansäure-Ester haftet mehr oder weniger ein vielen Personen höchst unangenehmer Geruch und Geschmack an, der vielfach der Verwendung der arzneilich so geschätzten Valeriansäure entgegensteht. Neuerdings bringt nun die Firma C. Erdmann[3]) in Leipzig-Lindenau für diese Zwecke besonders geeignete, völlig geruch- und geschmacklose Valeriansäurepräparate in den Handel, die durch Einführung des Valeriansäurerestes speciell in die Amidogruppe organischer

1) Ber. d. deustchen Chem. Ges. 1898. 2788. 2) D. Med. Ztg.
3) Pharm. Ztg. 1898 S. 409.

Verbindungen erhalten werden. Aus der langen Reihe von möglichen Substitutionsproducten kommt dem, unter dem gesetzlich geschützten Namen „Valerydin“ in den Handel gebrachten Valerylparaamidophenetol $C_6H_4\langle{}^{NHOOCC_4H_9}_{OC_2H_5}$ eine ganz besondere arzneiliche Bedeutung insofern zu, als diese Verbindung einen gemeinschaftlichen Träger sowohl der specifisch beruhigenden Valeriansäurewirkung als auch der allgemeinen antipyretischen und antineuralgischen Wirkung des Phenacetins darstellt. Durch diese doppelte Wirkungsweise zeichnet sich das „Valerydin“ vor dem Phenacetin und ähnlichen Präparaten aus. Valerydin krystallisirt in schneeweissen glänzenden bei 129° C. schmelzenden Nadeln, die sich leicht in Alkohol, Chloroform, Aceton, schwerer in Aether, Petroläther lösen, und im Wasser fast unlöslich sind. Es gilt seiner Wirkung und chemischen Constitution nach als ein Specificum gegen nervöse Affectionen, wie nervösen Kopfschmerz, Migräne, Influenza, Neuralgien u. s. w. und findet ausserdem Verwendung gegen Hysterie, wobei es schädliche Nebenwirkungen auf Herz, Magen und Allgemeinbefinden nicht erkennen lässt. Valerydin wird in Dosen von 0,5—1 g mehrmals täglich gegeben.

Darstellung von Methenyldi-p-phenetidin und -anisidin. D. R.-P. No. 97103 von C. Goldschmidt in Frankfurt a. M. Erhitzt man p-Phenetidin (34,6 kg) in alkoholischer Lösung während 10 Minuten mit 14,8 kg Orthoameisensäureester auf dem Wasserbade am Rückflusskühler und lässt das Reactionsproduct in verdünnte Natronlauge einlaufen, so scheidet sich ein Oel aus, welches nach kurzer Zeit erstarrt. Das Product wird mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und schmilzt bei 114°. Die Verbindung hat die Eigenschaft, die Haut unempfindlich zu machen und in geringen Dosen hindert sie die Seekrankheit.

Pyrantin. Unter dem Namen Pyrantin ist von Piutti ein neues Antipyreticum dargestellt worden, welches seiner chemischen Constitution nach ein p-Aethoxyphenylsuccinimid ist. Gioffredi hat mit dem wasserlöslichen Natriumsalz des Pyrantins eine Reihe von Thierversuchen angestellt, um die klinische Verwendbarkeit des Mittels festzustellen und ist zu folgenden Ergebnissen gelangt. Das Pyrantin ruft an Kaltblütern in ganz grossen Dosen Paralyse hervor. Höhere Thiere widerstehen selbst sehr grossen Pyrantindosen. Das Pyrantin zeigt bei höheren Thieren antipyretische und ausgesprochen sedative Wirkung. Auch bei täglicher Anwendung hat das Mittel keinen Einfluss auf das Blut und schädigt selbst in grossen Dosen nicht das Haemoglobin. Es wird als Bernsteinsäure und Phenetidin ausgeschieden, welch letzteres sich zum Theil in Phenolsulfosäureester umformt. — Das Methylderivat, p-Methoxyphenylsuccinimid, hat dieselbe biologische Wirkung wie der Aethylester, von dem es sich nur durch weniger intensive Wirkung unterscheidet. Das Pyrantin gehört einer Reihe von Körpern an, die durch Einwirkung von zweibasischen Säuren und deren Anhydriden auf Paraamidophenol resp. deren Methyl-

und Aethylaether entstehen. Die reine Substanz stellt glänzende, bei 150° schmelzende Prismen dar, ist in Wasser und Aether wenig löslich, in Alkohol und Essigsäure löslich. Das Natriumsalz des Pyrantins ist in Wasser leicht löslich und besitzt einen süsslichen Geschmack.[1])

Die Einwirkung des Oxaldiäthylesters auf p-Amidophenol und dessen Aether studirten A. Piutti und R. Piccoli[2]) besonders im Hinblick auf eine im Jahre 1896 im Archiv d. Pharm. veröffentlichte Arbeit von Wirths, in welcher dieser Autor angiebt, bei der Einwirkung molekularer Mengen Oxalester und p-Amidophenol oder dessen Aether im geschlossenen Rohre während einer Stunde bei 160° nicht nur das Diamid bekommen zu haben, sondern auch das substituirte Imid, d. h. das Oxalyl-p-Amidophenol und die Methyl- und Aethylderivate. Die Verff. wiederholten die Versuche von Wirth, erhielten jedoch stets folgende drei Producte: 1. in ziemlich grosser Menge ein in Wasser, Alkohol und Eisessig unlösliches disubstituirtes Diamid: $R'O \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot OC-CO \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot OR'$, 2. ein in heissem Wasser, Alkohol und Essigsäure lösliches, dem Ester der substituirten Oxaminsäure entsprechendes Product der Formel $C_2H_5 \cdot OOC-CO \cdot NH.C_6H_4.OR'$ und 3. einen Körper, der in der Zusammensetzung einer substituirten Oxaminsäure entspricht: $HOOC-CO \cdot NH.C_6H_4 \cdot OR'$.

Darstellung von Condensationsproducten des p-Phenetidins mit Glucose und Galactose. D. R.-P. No. 97736 von W. H. Claus und A. Rée in Clayton bei Manchester. Glucose bezw. Galactose wird mit p-Phenetidin in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade erhitzt. Die hierbei entstehenden Condensationsproducte ähneln chemisch und physikalisch dem von Sorokin[3]) aus Anilin dargestellten, unterscheiden sich aber von letzteren durch eine sehr bedeutend gelindere toxische Wirkung. Das Glucophenetidid, dem eine der beiden nachstehenden Formeln zukommt: $CH_2OH(CH.OH)_3.CHOH.CH:NC_6H_4OC_2H_5$ oder $CH_2OH(CHOH)_3.O:CH:CH.NHC_6H_4OC_2H_5$, bildet aus siedendem Alkohol krystallisirt, glänzende, schneeweisse Nädelchen, die bei raschem Erhitzen bei 160° schmelzen. Das Glucophenetidid ist schwer löslich in kaltem, leicht in siedendem Wasser, sehr schwer in Aether, leicht in Alkohol. Aehnlich verhält sich das Galactophenetidid. Es krystallisirt in wohl ausgebildeten Säulen, die bei 165° schmelzen.

Nachweis des Dulcin. R. Ruggeri[4]) hält die vorhandenen Methoden zum Nachweis von Dulcin (Sucrol) $NH_2CONHC_6H_4OC_2H_5$ nicht für vollkommen und giebt folgendes neue Verfahren an: Wird Dulcin mit Silbernitrat- oder Quecksilberchloridlösung auf dem Wasserbade eingedampft, so tritt Violettfärbung ein, welche

1) Durch Klin.-Ther. Wchschr. 1898, S. 1244.
2) Arch. d. Pharmac. Bd. 236. 1898. S. 153.
3) Journ. f. pract. Chemie (2.) 37 S. 291.
4) Annali del lab. chim. centr. delle gabelle Roma, 1897, 138:

bei 160° C. noch intensiver wird; behandelt man das Reactionsproduct warm mit Alkohol, so färbt sich derselbe intensiv weinroth.

Triphenetolguanidinchlorhydrat, ein von der chemischen Fabrik vorm. von Heyden in Radebeul dargestelltes Anästheticum, dürfte besonders in der Augenheilkunde Anwendung finden. Eine Lösung 1:1000 ins Kaninchenauge geträufelt, erzeugte binnen ein bis zwei Minuten vollständige Gefühllosigkeit des letzteren, ohne dass Reizerscheinungen, Einwirkung auf die Iris oder Giftwirkung beobachtet worden wären.[1]

Darstellung von Oxyphenylguanidin. Nach einem amerik. Patente lässt sich Oxyphenylguanidin der Formel

$$C\begin{matrix} / NHR \\ = NC_6H_4OR', \\ \backslash NHR'' \end{matrix}$$

worin R und R'' Wasserstoff oder den einwerthigen Rest einer fetten oder aromatischen Verbindung und R' Wasserstoff, Alkyl oder Alkylen bedeutet, darstellen durch Zusatz eines Carbodiimides zu einem Amidophenole $NH_2 . C_6H_4OR'$, wobei R' Wasserstoff, Alkyl oder Alkylen bedeutet. Oder man behandelt die Reactionsproducte von Schwefelkohlenstoff und Amidophenolen mit entschwefelnden Agentien bei Gegenwart aromatischer Amidokörper. Die erhaltenen Oxyphenylguanidine können als Anästhetica verwandt werden. Ihre Chloride bilden krystallinische Pulver, die in Wasser und Alkohol löslich sind. Aus den Lösungen fällen Alkalilaugen freie Oxyphenylguanidine als ölige Substanzen, die in Wasser unlöslich und bald fest werden.[2]

Darstellung von p-Acetamidophenoxylacetamid aus p-Nitrophenoxylessigsäure. Ein Ester der p-Nitrophenoxylessigsäure wird reducirt, acetylirt und hierauf durch Schütteln mit concentrirtem wässerigen Ammoniak amidirt, oder der Ester wird zuerst in das Amid übergeführt und dieses reducirt und acetylirt. Das p-Acetamidophenoxylacetamid von der Formel

$$\begin{matrix} CH_2 . CO . NH_2 \\ | \\ O \\ | \\ C_6H_4 \\ | \\ N : COH \\ | \\ CH_3 \end{matrix}$$

bildet nadelförmige, rein weisse Krystalle von etwas bitterlichem Geschmack. Es beginnt bei 202° zu sintern und schmilzt bei 208° zu einer wasserhellen, klaren Flüssigkeit, ist wenig in kaltem, leicht in siedendem Wasser und kaltem Alkohol löslich, fast unlöslich in Aether und Benzol. Es besitzt antipyretische Eigenschaften, ohne zugleich lästige Nebenwirkungen auszuüben. D. R.-P. 96492. G. Fuchs, Stolberg.

Darstellung von p-Acetamidophenoxylacetamidchloral. Werden molekulare Mengen p-Acetamidphenoxylacetamid und Chloral in einem Mörser innig verrieben, so erwärmt sich das Gemisch und erstarrt allmählich zu einer glasigen Masse, die aus dem Additions-

1) Jahresber. d. Ges. f. Natur- u. Heilkunde 1897/98.
2) Chem. Ztg. 1898 564.

producte beider Substanzen besteht. Die Masse wird zerrieben, mit Benzol und Aether gewaschen und auf porösem Thon getrocknet. Das Präparat riecht schwach nach Chloral, ist in kaltem Wasser und Alkohol wenig löslich und wird beim Kochen mit den beiden Lösungsmitteln in seine Componenten gespalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 196—197°. Es soll ein vorzügliches Schlaf- und Beruhigungsmittel sein. D. R.-P. 96493. G. Fuchs, Stolberg.

Die Reaction des Resorcins von L. Feldmann[1]). Nach eingehenden Untersuchungen des Resorcins, welches aus verschiedenen deutschen und schweizerischen Fabriken bezogen wurde, ist Verf. zu der Erkenntniss gekommen, dass keines von den untersuchten Präparaten den Anforderungen der Pharmakopöen entspricht, insofern als die wässrigen Lösungen alle schwach sauer reagirten. Aus diesem Grunde müsste nach Ansicht des Verf. die Forderung, des D. A.-B, dass die Lösung des Resorcins neutral reagiren soll, aufgehoben werden.

Resorcin fand Winter[2]) mit Benzoësäure verfälscht. Das Präparat roch bereits benzoëartig, es löste sich nicht gänzlich in Wasser und der unlösliche Antheil gab, nachdem er mit Ammoniak in Lösung gebracht und diese mit Schwefelsäure neutralisirt worden war, mit Eisenchlorid eine fleischfarbene Fällung von Eisenbenzoat.

Die Condensationsproducte von Chloralhydrat und Orcin studirten Hewitt und Dixon[3]) und fanden, dass beim Erhitzen des Aldehyds und des Phenols in wässriger Lösung auf 100° während 16 Stunden ein farbloses Product erhalten wird, welches bei 252—263° schmilzt und die Formel $C_{16}H_{16}O_6$ hat. Das Molekulargewicht, bestimmt durch die Erhöhung des Siedepunktes einer alkoholischen Lösung, liegt zwischen 296 und 336. Durch Erhitzen in einer Kohlensäureatmosphäre verliert die Säure 1 Molekül H_2O und wird in ein fast farbloses Lacton von der Formel $C_{16}H_{14}O_5$ verwandelt. Das Triacetylderivat des Lactons, gebildet durch Erhitzen desselben mit überschüssigem Essigsäureanhydrid, ist farblos und schmilzt bei 189°. Ferner erhielten die Verf. ein Tribenzoylderivat von der Zusammensetzung $C_{37}H_{26}O_8$, welches keinen eigentlichen Schmelzpunkt hat, in Wasser und Alkohol anscheinend unlöslich ist. Einige Zeit in verdünntem Alkohol gelassen, wird es in ein Dibenzoat umgewandelt, welches bei 204° schmilzt, in Alkohol leicht löslich ist und die Formel $C_{30}H_{24}O_8$ hat.

Reines Guajakol, frei von Homologen und anderen phenolartigen Körpern, gewinnen Kalle & Co. in Biebrich a. Rh. nach einem Patente (D. R.-P. 95339) folgendermaassen: o-Anisidin wird diazotirt und das erhaltene Diazoanisol durch Kochen mit Schwefel-

1) Pharm. Ztg. 1898.
2) Pharm. Weekbl. voor Nederl. 1898. 35 No. 26.
3) Proceedings Chem. Soc. 1897/98 No. 193.

säure von mindestens 35% bei Temperaturen über 135° C. in der Weise zersetzt, dass das gebildete Guajacol der Einwirkung der Diazolösung entzogen wird, indem man es sofort durch einen durch die Diazolösung hindurchgeleiteten Wasserdampfstrom abtreibt; man erhält in der Vorlage das Guajacol theils abgeschieden, theils in Lösung. Dasselbe geht bei etwa 200° C. über und erstarrt ohne Weiteres zu derben Krystallen, die bei 30° schmelzen.

Guajacol und seine Abkömmlinge. Vortrag gehalten auf der 81. Jahresversammlung schweizerischer Naturforscher in Bern am 2. August 1898 von C. Schaerges[1]).

Prüfung von Kreosot auf den Guajacolgehalt. Bekanntlich schreibt das D. A.-B vor, dass das Kreosot beim Erhitzen „grösstentheils“ zwischen 205 und 220° überdestilliren soll. Die Präparate zweier renommirter deutscher und je einer französischen und einer russischen Firma zeigten jedoch folgende Zahlen:

	Beginn des Siedens bei ° C.	Es destillirten über in Gew.-Procenten		Ueber 220° siedende Anth. Differenz
		bis 205° C.	von 205 bis 220° C.	
Französisch	198	31,07	66,58	2,34
Deutsch	198	10,14	81,50	8,36
do.	198	23,84	51,36	24,80
Russisch	196	48,70	46,29	5,01

Das specifische Gewicht schwankte zwischen 1,077 und 1,106. Es ergiebt sich hieraus, dass die Forderungen des Arzneibuches, wahrscheinlich infolge der wenig präcisen Ausdrucksweise des letzteren, nicht immer in der wünschenswerthen Weise erfüllt werden. Thal[2]), der diese Thatsachen neuerdings wieder feststellte, schlägt deshalb vor, den Proben der Pharmakopöen auf Kohlenwasserstoffe und Siedepunktsgrenzen folgende Fassung zu geben: Beim Schütteln von 1 cc Kreosot mit 2,5 cc 33%iger wässriger Natronlauge erstarre das Gemisch sogleich zu einer weissen, krystallinischen Masse, die sich in 50 cc Wasser ohne Trübung löse. Kreosot siede bei 198° C., enthalte nur Spuren unter 200° C. siedender Antheile und destillire darauf zwischen 200—220° C. unter Zurücklassung von höchstens 3% höher siedender Antheile über. Das Gemisch der gesondert aufgefangenen, bis 205° C. übergehenden Antheile erstarre beim Mischen mit dem gleichen Volumen 33%iger wässriger Natronlauge sogleich zu einer weissen, krystallinischen Masse.

Zur Unterscheidung von Guajacol und Kreosot empfiehlt Vitali[3]) folgende characteristische Reaction: Wird ein Tropfen

1) Apoth.-Ztg. 1898. 564. 2) Chem. Ztg. 1897 No. 90.
3) Pharm. Post 1898.

einer sehr verdünnten Formaldehydlösung in einer Porzellanschale mit einem Tropfen einer wässrigen Lösung von Guajacol versetzt und dann der Mischung tropfenweise mittelst einer Pipette concentrirte Schwefelsäure hinzugefügt (ca. 1 cc), so bemerkt man, sowie die Tropfen mit der Flüssigkeit in Berührung kommen, am Boden der Schale sofort eine schöne violette Färbung, welche nach und nach die ganze Säuremenge färbt. Die Lösung des reinen Guajacols wird mit concentrirter Schwefelsäure allein grün. Diese Reaction ist nach Vitali höchst empfindlich. Dieselbe wird von 0,00005 g Formol hervorgebracht. Andererseits kann damit 0,00083 g Guajacol entdeckt werden, und zwar werden zur Reaction je ein Tropfen einer Lösung des Formaldehyds 1 ‰ verwendet. Wenn man Kreosot in der gleichen Weise behandelt, so ist die Färbung auch violett, nur zieht die Nuance entschieden ins Karminroth, die Mischung wird bei Berührung der Schwefelsäure stark getrübt und es scheiden sich in kurzer Zeit karminrothe Flocken aus, welche an den Rändern sich absetzen.

Guajacol- und Kreosotphosphit, welche zur Behandlung der Tuberkulose gebraucht werden, können dargestellt werden, indem man die Phenole mit Phosphorchlorid auf 200 °, bis zur beginnenden Abspaltung von Salzsäure, erhitzt, dann reinigt und aus Alkohol oder einem anderen Lösungsmittel umkrystallisirt. Engl. Pat. 27527.

Phosot und Taphosot. Von Jul. Brissonet.[1]) Kreosotphosphat oder Phosot ist nach Br. eine farblose, sirupartige Flüssigkeit von etwa 1,25 specifischem Gewicht, welche gar nicht oder doch nur sehr schwach nach Kreosot riecht und schmeckt. Dieselbe enthält 80 % Kreosot und 20 % Phosphorsäureanhydrid. Man giebt im Tage etwa einen Kaffeelöffel (6 g). Taphosot ist eine Verbindung von Tannin, Phosphorsäure und Kreosot. Die Flüssigkeit ist von grauer Farbe und sirupartig. Sie wird besonders bei Tuberkulose, die von diarrhöischen Erscheinungen begleitet ist, verwendet.

Die *Darstellung von Eosot und Geosot*, der Baldriansäureester des Kreosotes und des Guajacoles, geschieht nach Woodbury[2]) folgendermaassen: Eosot bildet sich, wenn man einer Mischung aus 15 Th. Kreosot und 20 Th. Baldriansäure 7 Th. Phosphoroxychlorid zufügt, das Gemisch auf dem Wasserbade erwärmt, dann über freier Flamme so lange erhitzt, bis keine Salzsäuredämpfe mehr entweichen. Die Reactionsmasse wäscht man mit 3 %iger Natronlauge, schüttelt sodann mit Benzol aus, verjagt dieses und trocknet. Geosot wird aus einer Mischung von 5 Th. Guajacol und 7,5 Th. Valerylchlorid erhalten (wie oben).

Darstellung von Sulfosäuren des Guajacols und Kreosots. Zwei Sulfosäuren des Guajacols werden gesondert dargestellt, indem man auf festes oder geschmolzenes Guajacol concentrirte Schwefelsäure bei 70—80° C. und 150—160° C. einwirken lässt. Die Säuren werden in freiem Zustande in wässeriger Lösung erhalten

---

1) Rép. de pharm. 1898, S. 338. 2) Allgem. med. Central-Ztg. 1898.

durch Fällen ihrer Baryumsalze und Zersetzen der letzteren mit verdünnter Schwefelsäure. Krystallinische Salze werden erhalten durch Einwirkung wässeriger Lösungen dieser Sulfosäuren auf Carbonate oder Bicarbonate oder durch doppelte Zersetzung ihrer Bayrumsalze und Concentriren der so erzeugten Lösungen. Die Salze sind leicht löslich, fast geschmacklos, haben keine ätzende Wirkung auf die Schleimhäute und sollen in der Medicin verwendet werden. Durch ähnliche Behandlung von Kreosot mit concentrirter Schwefelsäure werden zwei Kreosotsulfosäuren erhalten. Dieselben sind nur in wässeriger Lösung beständig. Sie geben in derselben Weise Salze wie die Guajacolsulfosäuren und haben ähnliche Eigenschaften. Engl. Pat. 14376. F. Hoffmann-La-Roche & Co.[1])

Thiocol, das Kalisalz der Guajacolsulfosäure, wird von C. Schwarz[2]) in die Therapie eingeführt. Es besitzt die Zusammensetzung

$$C_6H_3\begin{cases}OH\\OCH_3\\SO_3K.\end{cases}$$

Das Mittel enthält ca. 60 % Guajacol; es stellt ein feines, weisses Pulver dar, welches anfangs bitter, nachher süsslich schmeckt. Als Vorzüge vor andern Präparaten werden gerühmt: Absolute Geruchlosigkeit, ausserordentlich leichte Löslichkeit in Wasser, völlige Reizlosigkeit für die Schleimhäute und leichte Resorbirbarkeit. Durch diese Eigenschaften soll das Mittel befähigt werden, selbst bei den empfindlichsten Individuen Anwendung zu finden. Die leichte Löslichkeit des Thiocols in Wasser gestattet die Darreichung des Mittels in Form einer Lösung und Anwendung von Geschmackscorrigentien, wie beispielsweise Sir. cort. Aurant. Endlich ermöglicht die leichte Resorbirbarkeit des Mittels die Verabreichung hoher Dosen. So werden Tagesdosen von 10—15 g selbst längere Zeit hindurch ohne Nachtheil vertragen, was für die Creosottherapie bekanntlich von grösster Wichtigkeit ist. Bei Tuberkulösen verursacht das Thiocol weder Uebelkeit noch Reizung der Magen- oder Darmschleimhaut. Selbst in grösseren Dosen (10—15 g p. die) ruft es keine Diarrhöen hervor. Die günstige Wirkung des Mittels äussert sich sehr bald durch Hebung des Appetits und Kräftezustands, durch Besserung des Allgemeinbefindens und Zunahme des Körpergewichts. Der Husten nimmt ab, der Auswurf verliert seinen eiterigen Charakter, die Nachtschweisse hören auf, das Fieber hört auf, auch bessern sich und schwinden in nicht zu weit vorgeschrittenen Fällen die localen Erscheinungen. Die Dämpfungen hellen sich auf etc.

Ueber Guajacol und Thiocol. Oxydationsversuche von Guaja-

1) Chem. Ztg. 1898. 978. 2) Klin. therap. Wchenschr. V 1898, No 19.

col und Thiocol haben ergeben, dass beide Körper gegenüber Eisen- und Silbersalzen, sowie gegen Permanganat eine sehr starke Reductionsfähigkeit besitzen. Es reducirt z. B. 1 g Thiocol 3,2 g MnO_4K, welche zuvor in Wasser gelöst wurden. — Vom Manganniederschlage abfiltrirt, lässt sich in der Lösung Kohlensäure, Oxalsäure und Schwefelsäure nachweisen. Guajacol wird durch Permanganat zu Carbonat und Oxalat abgebaut. Man löst z. B. Guajacol in der nöthigen Menge verdünnter Natron- oder Kalilauge, oxydirt die Lösung mit Permanganat, übersättigt das Filtrat mit Essigsäure und fällt mit Calciumchlorid — oxalsauren Kalk aus. Es kann nach der Oxydationsfähigkeit des Guajacols und seines Sulfoderivats der Schluss gezogen werden, dass auch im Organismus wenigstens ein theilweiser Abbau des Guajacolmoleküls sich vollziehen wird.[1])

Zur Darstellung des Guajacyl verfährt André[2]) folgendermaassen: 100 g reines Guajacol werden bei gelinder Wärme geschmolzen und nach und nach unter Abkühlung mit 100 g conc. Schwefelsäure versetzt. Man lässt 48 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, verdünnt dann das sirupöse röthliche Reactionsproduct mit der 6 bis 7fachen Menge destillirten Wassers, erwärmt auf dem Wasserbade auf 80° C. und sättigt darauf nach und nach mit kohlensaurem Calcium. Darauf wird filtrirt, zur Trockne gedampft, der Rückstand mit dem 4 bis 5fachen Gewicht 90%igen Alkohols aufgenommen, und die Lösung von Neuem eingedampft. Schliesslich hinterbleibt das Guajacyl nach dem Pulverisiren als ein bläulich graues Pulver, welches in Wasser und Alkohol leicht löslich, in Oel aber unlöslich ist.

Ueber *einige neue dermatologische Heilmittel, Derivate des Pyrogallols, Chrysarobins Resorcins* berichteten E. Kromayer und H. Vieth.[3]) Das *Eugallol* = Pyrogallolmonoacetat stellt eine sirupdicke, kaum flüssige, durchsichtige, braungelbe Masse dar, die in Wasser leicht löslich ist. Das im Handel unter dem Namen Eugallol erhältliche Präparat ist mit 33% Aceton verdünnt. Der Pyrogallolmonoacetat steht in seiner Wirkung am nächsten der Pyrogallussäure. Man verordnet es gelöst in Aceton (Eugallol, Aceton ana 10,0) zum Pinseln. Nach Verflüchtigung des Acetons bildet es auf der Haut einen festen und doch elastischen Firnis. Es wird bei psoriatischen Flecken angewandt, ist jedoch mit grosser Vorsicht zu gebrauchen, da es auf der gesunden Haut leicht Entzündungen hervorruft. Ausser in Aceton löst es sich noch in Chloroform, Aether und Alkohol. Das *Pyrogallololdiacetat* ist ein weisses, in kaltem Wasser schwer lösliches Pulver, leicht löslich auf Zusatz von Alkalien; wegen letzterer Eigenschaft ist es nicht ganz ungiftig. Es wird für die Praxis überflüssig, da alle seine Vorzüge ohne seine Nachtheile das

1) Apoth.-Ztg. 1898 460.
2) Journ. de Pharm et de Chim. 1898, VII, 324.
3) Month. f. pract. Derm. XXVII, 1898, S. 11.

Lenigallol besitzt, das Pyrogalloltriacetat. Dieses ist ein in Wasser ganz unlösliches, weisses Pulver, das erst beim Erwärmen mit wässerigen Alkalien sich unter Spaltung allmählich löst. Es ist ein mild wirkendes, ungiftiges Pyrogallolpräparat, ist auf gesunder Haut nahezu indifferent, selbst hochprocentige Salben (Lenigallol, Lanolin ana 10) machen unter festem Salbenverband keinerlei Reizerscheinungen. Nur bei starker alkalischer Schweisssecretion der Haut tritt eine Zersetzung des Lenigallols ein, leicht erkenntlich durch die Schwarzfärbung der Salben, wenn das Präparat mit Zinkpaste vermischt applicirt wird (Lenigallol, Past. Zinci, Lanolin ana 10,0). Die Wirkungssphäre des Lenigallols ist auf die acuten und subacuten Eczeme und diejenigen mit psoriatischem Habitus beschränkt, deren anatomische Grundlage in einer oberflächlichen bindegewebigen Infiltration neben einer Hypertrophie der Parenchymhaut besteht. Es ist nicht rathsam, das Präparat viele Wochen hintereinander anzuwenden, da schliesslich doch die Haut mit Reizung antwortet. Von Vieth sind in der Fabrik von Knoll & Co. in Ludwigshafen a. Rh. auch noch die Pyrogallolderivate der Benzoesäure, Zimmtsäure und Salicylsäure dargestellt worden, von denen jedoch nur die letzteren unser Interesse beanspruchen. Das *Pyrogallolmonosalicylat* steht in seiner Wirkung mit dem Pyrogalloldiacetat auf gleicher Stufe. Es erscheint practisch überflüssig. Das *Saligallol* = Pyrogalloldisalicylat ist ein harziger, fester Körper, der sich nur schwer in Salbenform verreiben lässt. In etwa 15 Theilen Chloroform oder 2 Theilen Aceton gelöst, trocknet es fast momentan zu einem vorzüglich klebenden Firnis ein, der allerdings nicht im entferntesten die heilende Wirkung des Eugallols hat. Eine Mischung des Eugallols mit Saligallol ermöglicht aber, das stark wirkende Eugallol in beliebiger Weise abzuschwächen. Man verordnet: Salligallol 2,0—15,0, Eugallol 1,0—40,0, Aceton ad 100. Im Handel ist als „Solutio Saligalloli" ein Präparat mit 66 % Aceton erhältlich. In gleicher Weise wie das Pyrogallol ist von Vieth das Chrysaborin bearbeitet worden. Das *Chrysarobinhexaacetat* ist ein gelbliches Pulver von ganz geringer Wirksamkeit. Das *Lenirobin* = Chrysarobintetraacetat reizt die normale Haut weit weniger als das Chrysarobin. Es befleckt die Wäsche nicht viel, da Chrysarobin nur in unmittelbarer Berührung mit der erkrankten Haut frei wird, während das mit der Salbe in die Leibwäsche gelangende unzersetzt bleibt und ausgewaschen werden kann. Es ist berufen, das Chrysarobin bei allen leichteren chronischen Hauterkrankungen zu ersetzen. Das *Eurobin* = Chrysarobintriacetat wirkt weit kräftiger als das Lenirobin. Es wird verordnet als Pinselung (Eugallol 10,0—50,0, Eurobin 1,0—20,0, Aceton oder Chloroform ad 100). Hier wirken Pyrogallussäure und Chrysarobin in höchster Potenz, während die folgende Zusammensetzung wesentlich Chrysarobinwirkung hat: Saligallol 5,0—10,0 Eurobin 1,0—20,0, Aceton oder Chloroform ad 100,0. Von den Resorcinderivaten: Resorcinmonoacetat, -diacetat, monosalicylat und -disalicylat beansprucht das *Euresol* = Re-

sorcinmonoacetat wegen seiner physikalischen Eigenschaften das meiste Interesse. Es stellt eine angenehm riechende, dickflüssige, ölige, honiggelbe, durchsichtige Masse dar, welche sich leicht verreiben lässt und insbesondere in Form von Acetonlösungen auf dem behaarten Kopfe und im Barte bequem und sicher anzuwenden ist.

Ueber die Absorption des Sauerstoffs durch Kaliumpyrogallat. Seitdem Liebig empfohlen hatte, das Kaliumpyrogallat zur Bestimmung des Sauerstoffs zu verwenden, hat sich diese äusserst bequeme Methode im Gebrauch erhalten, trotzdem sie weniger genaue Resultate liefert als die Explosionsanalyse. Ihr Hauptfehler besteht in der gleichzeitigen Bildung einer gewissen Menge Kohlenoxyd, welche in aussergewöhnlichen Fällen 3—4 % vom Volum des absorbirten Sauerstoffs erreichen kann, in anderen aber weniger als 1 % beträgt, ohne dass die Ursachen dieser Schwankungen bekannt wären. Durch eine eingehende Untersuchung hat nun allerdings Berthelot[1]) festgestellt, dass man die Entstehung von Kohlenoxyd fast völlig verhindern kann, wenn man die Absorption des Sauerstoffs durch Kaliumpyrogallat bei Gegenwart eines beträchtlichen Ueberschusses von Aetzkali vornimmt unter gleichzeitiger Verwendung einer Pyrogallolmenge, welche mindestens 4 bis 5 mal so viel Sauerstoff aufzunehmen vermag, als zur Absorption gelangen soll. Diese Bedingungen werden z. B. erfüllt durch Benutzung einer sehr concentrirten Lösung von Pyrogallussäure, welche das 90fache ihres Volum an Sauerstoff aufnehmen kann. Bringt man von dieser Lösung so viel, dass das Volum des absorbirbaren Sauerstoffs 20mal grösser als das Volum des zu untersuchenden Gases ist, in die Gasbürette und fügt kleine Stückchen Aetzkali hinzu, welche sich schnell auflösen und in wenigen Minuten die völlige Absorption des Sauerstoffs bewirken, so kann man die entstehende Menge Kohlenoxyd völlig vernachlässigen. Von den weiteren Resultaten der Untersuchung sei hervorgehoben, dass die Absorption auch bei den stärksten Verdünnungen des Sauerstoffs vollständig ist und überdies von Temperaturen zwischen 10 und 62° C. unbeeinflusst bleibt. Ebenfalls bleibt die Menge des absorbirbaren Sauerstoffs constant, so lange der Gehalt der Lösung an Aetzkali 1 bis 3 Aequivalente beträgt' während sie bei einem Gehalte von weniger als 1 Aequivalent KOH dem Gewichte des Aetzkali proportional ist. Die höchste absorbirbare Menge beträgt 3 Atome Sauerstoff, entsprechend der Formel $C_6H_5KO_6$ oder einfacher unter Beiseitelassung des Kalium $C_6H_6O_6$. Die entstehende Verbindung würde also nach Abzug von 1 Mol. Wasser als ein Oxychinon $C_6H_4O_5$ anzusehen sein; sie lässt sich durch Ausschütteln der angesäuerten Lösung mit Aether isoliren.

Eine *Vorrichtung zur Aufbewahrung von Pyrogallussäurelösung,* um das bei dem öfteren Oeffnen des Stopfens durch

---

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1898, VII, 485.

Eintritt von Luftsauerstoff unvermeidliche Dunkelwerden von Pyrogallollösungen zu verhindern, hat Bolling[1]) beschrieben.

Darstellung von Phloroglucin. Phloroglucin erhält man in fast quantitativer Ausbeute, wenn man die Salze des leicht zugänglichen 1, 3, 5-Triamidobenzols oder der 1, 2, 4, 6-Triamidobenzoesäure kürzere Zeit mit Wasser auf 100° oder längere Zeit bei einer niedrigeren Temperatur erhitzt. Man löst beispielsweise 10 kg salzsaures 1, 3, 5-Trimadobenzol oder eine äquivalente Menge salzsaurer 1, 2, 4, 6-Triamidobenzoesäure in 150 l Wasser und kocht diese Lösung 8 Stunden unter Ausschluss von Luft am Rückflusskühler, vortheilhaft bei Gegenwart eines indifferenten Gases. Beim Abkühlen scheidet sich das Phloroglucin grösstentheils aus. Es wird durch Umkrystallisiren gereinigt. An Stelle des salzsauren Salzes des 1, 3, 5-Triamidobenzols oder der 1, 2, 4, 6-Triamidobenzoesäure kann auch ein anderes mineralsaures Salz dieser Basis verwendet werden. Franz. Pat. 273830.[2])

Charakteristische Reactionen für Pyrogallol, Phloroglucin, Brenzkatechin, Hydrochinon und Resorcin hat Denigès[3]) beschrieben: 1) Man fügt 3 cc einer Quecksilbersulfatlösung (Hydrarg oxyd rubr. 5,0, Acid. sulfuric. conc. 20 cc, Aq. dest. 100 cc) zu einer Lösung von 0,05 g des zu prüfenden Polyphenols in 2 cc Wasser; 2) 0,15—0,2 g des Phenols werden in 3—4 cc Alkohol gelöst und an den Wandungen des Reagensglases 1 cc Natronlauge vorsichtig zufliessen lassen, wobei sich an der Berührungszone der Flüssigkeiten eine charakteristische Färbung zeigt; 3) 5—10 cc des Polyphenols werden in eine Mischung aus 50 cc concentrirter Schwefelsäure und 1 cc gewöhnlicher Formaldehydlösung eingetragen. Man beobachtet nun folgende Reactionen:

(Tabelle siehe nächste Seite.)

c) Alkohole, Aldehyde, Säuren und zugehörige Verbindungen.

Ueber die antiseptischen Eigenschaften der Phenolalkohole berichtete G. Cohn.[4]) Lässt man Formaldehyd auf Phenole einwirken, so erhält man obige Körperklasse, von der Verf. das Product der Einwirkung auf gewöhnliches Phenol und auf Eugenol der bacteriologischen und physiologischen Prüfung unterzog. Dass das *Saligenin* antiseptisch verwendbar sein würde, war schon aus seiner Constitution zu schliessen. Es ist nicht nur ein Derivat des Phenols, sondern auch mit o-Kresol, aus dem es durch Hydroxyilirung der Seitenkette entstanden ist, nahe verwandt. Die Kresole sind aber der Karbolsäure als Antiseptica bedeutend überlegen, während sie ihr an Giftigkeit nachstehen. Es konnte eine beträchtliche entwicklungshemmende Wirkung des

---

1) Merck's Rep. 1898, 504; Pharm. Ztg. 1898. 733 Abbldg.
2) Durch Chem. Ztg. 1898, S. 585. 3) Rép. de Pharm. 1898. No. 10.
4) Ztschr. Hygiene u. Infect. 1897, 26, 377.

	Quecksilber-sulfat	Natron-hydrat	Schwefelsäure und Formaldehyd
Pyrogallol	citronengelber Niederschlag	rother Ring, über welchem sich ein weisser Ring befindet; nach der Mischung weisse Färbung	blutrothe Färbung
Phloroglucin	gelbweisser Niederschlag	weisser Ring	orangerothe Färbung
Pyrocatechin	gelbe, fast rothe Färbung ohne Niederschlag	gelber Ring und darauffolgende Gelbfärbung der oben auf schwimmenden Flüssigkeit	carminrothe Färbung
Hydrochinon, in der Kälte	keine oder leicht grün-gelbliche Färbung	grünlicher Ring, grünliche Färbung der Mischung nach dem Bewegen	braungelbe Färbung
Hydrochinon, in der Wärme	gelb-röthliche Färbung		
Resorcin, in der Kälte	keine oder leicht grün-gelbliche Farbe	grüner Ring, der sich nach Verlauf einer gewissen Zeit bildet	gelbe, fast rothe Farbe, mit rothem gelatinösen Niederschlag
Resorcin, in der Wärme	keine augenfällige Färbung, aber gelblicher Niederschlag nach dem Kaltwerden und Ruhigstehenlassen		

Saligenins festgestellt werden. Das Wachsthum der Cholerabacterien wird durch eine $^1/_{10}$ %ige, das des Staphylococcus pyogenes aureus durch eine 2 %ige Saligeninlösung sicher gehindert. bezüglich des bacteriziden Werthes wurde festgestellt, dass durch eine $^3/_4$ %ige Lösung Choleravibrionen in spätestens 3 Stunden, durch eine 2 % ige schon in 30 Minuten getötet werden. Diphterie-Bacillen waren nur wenig widerstandsfähiger als Choleravibrionen. Das Saligenin, selbst in grossen Dosen ganz unschädlich, erscheint vorzüglich geeignet zur localen Behandlung der Diphterie, gleichzeitig mit und zur Unterstützung der Serumbehandlung, welche die im Blute und in den Gewebssäften kreisenden Toxine unschädlich macht, aber auf die Pilzwucherungen der Rachenschleimhäute keinen erheblichen Einfluss ausübt, die Infectionsgefahr für andere Personen nicht beseitigt. Von dem Reactionsproduct von Formaldehyd auf Eugenol — dem *Eugenolcarbinol* — kommt das Natriumsalz als *Eugenoform* in farblosen, bei 160° schmelzenden Blättern in den Handel, die in Wasser leicht, in Alkohol schwer,

in Aether nicht löslich sind. Das Eugenoform erwies sich dem Saligenin als Antisepticum noch überlegen. Es konnte in grösseren Dosen (bis zu 2,7 g) ohne jede Beschwerde innerlich genommen werden.

Bromirungsproducte des Saligenins stellten Auwers und Büttner[1]) dar. Je nach den Bedingungen, unter denen man arbeitet, entstehen drei verschiedene Arten von Umwandlungsproducten. Normale Substitutionsproducte bilden sich, wenn man das Saligenin in wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Bromwasser behandelt. Man kann auf diese Weise ein Monobromsaligenin $C_7H_7BrO_2$ und ein Dibromsaligenin $C_7H_6Br_2O_2$ gewinnen. Bei etwas erhöhter Temperatur entsteht ein Gemisch höherer bromirter Substanzen, die theils in Alkali löslich, theils darin unlöslich sind. Je höher die Temperatur ist, desto mehr nehmen die unlöslichen zu. Bei etwa 30° wurde in Alkali lösliches Tribromphenol $C_6H_2B_3OH$ erhalten, bei 50—60° ein gelbes, in Alkalien vollkommen unlösliches Product, welches sich als Tribromphenolbrom $C_6H_2Br_4O$ erwies, und daneben Bromanil $C_6Br_4O_2$. Eine dritte Reihe von Bromirungsproducten des Saligenins entsteht, wenn man es in organischen Lösungsmitteln bei gewöhnlicher Temperatur mit Brom behandelt. Unter diesen Umständen entstehen alkaliunlösliche, sehr reactionsfähige Verbindungen, welche die Verff. als Bromhydrate substituirter Anhydrosaligenine auffassen.

Das Vorkommen von Vanillin und Cerin im Korke hat Bräutigam neuerdings nachgewiesen, nachdem bereits Büttner[2]) vor Jahren eine diesbezügliche Vermuthung ausgesprochen hatte. Wenn man 20—25 g Kork fein zerschneidet und in einem Glaskölbchen kurze Zeit mit verdünnter Schwefelsäure auskocht, so erhält man ein Filtrat, welches nach dem Erkalten beim Ausschütteln mit Aether an diesen eine Substanz abgiebt, welche nach der Verdunstung des Aethers den charakteristischen Geruch des Vanillins erkennen lässt. Auch Thoms[3]) hat Vanillin im Korke mit Sicherheit nachgewiesen. Er erhielt bei wiederholter Extraction von Korkschrot mit Aether ein Extract, dessen Lösung in kaltem Aether beim Ausschütteln mit wässriger Lösung von Natriumbisulfit Vanillin an die Bisulfitlösung abgab. Aus dem Rückstande des ätherischen Korkextractes isolirte Thoms atlasglänzende, in den üblichen Lösungsmitteln schwer lösliche Nadeln von Cerin, einen Körper, welcher seinem chemischen Verhalten nach zu den Phytosterinen gezählt werden muss. Hierzu bemerkt Ch. Kügler,[4]) dass er bereits im Jahre 1884 in seiner Inauguraldissertation „Ueber das Suberin", die Anwesenheit von Vanillin und Cerin im Kork eingehend erörtert hat.

Eine Vanillinreaction fand Bonnema[5]) gelegentlich von Ar-

1) Lieb. Ann. d. Chem. 1898, 302, 131.
2) Pharm. Centralh. 1898, No. 38. 3) Ebenda No. 39.
4) Pharm. Ztg. 5) Pharm. Weekbl. 1897, No. 24.

beiten über Oleum Santali. Wenn er in einigen Cubikcentimetern Eisessig mit 10 % Salzsäuregehalt ein wenig Vanillin löste und 2 Tropfen Oleum Santali zusetzte, so trat sofort eine intensive kirschrothe Farbe auf, die beim Erhitzen dunkelblauviolett wurde. Bei gewöhnlicher Temperatur geht die blauviolette Farbe in 24 Stunden in eine grüne Farbe über.

Ueber Vanillin und dessen quantitative Bestimmung. Veranlasst durch die neuerdings beobachtete Fälschung des Vanillins die, als eine Folge des Preisfalles, im Allgemeinen erst in zweiter oder dritter Hand vorgenommen werden sollen — so war das vor Jahren aus New-York eingeführte Präparat „Vanilla crystals" im Wesentlichen ein Gemisch aus Benzoësäure, Cumarin und Acetanilid —, besprach Welmans[1]) die Eigenschaften des reinen Vanillins, als dessen einziges zuverlässiges Hauptmerkmal er den Schmelzpunkt nennt. Chemisch reines, aus Alkohol als derbe Krystalle in sechseckigen Prismen erhaltenes Vanillin soll bei 83° C. schmelzen; für eine gute Handelswaare sei jedoch ein Schmelzpunkt von 82° schon genügend. Der letztere kann, von absichtlicher Beimischung fremdartiger Substanzen abgesehen, durch theerige Producte und Vanillinsäure, wenn beide beim Reinigungsverfahren nicht völlig entfernt wurden, erniedrigt werden. Die Vanillinsäure, bei 207° schmelzend, verhält sich ganz ebenso wie das Acetanilid; Gemische der ersteren mit Vanillin beginnen, wie Welmans beobachtet, schon bei 78° zu schmelzen. Ein Gehalt an Vanillinsäure bis zu 10 % ist auf den normalen Schmelzpunkt des Vanillins jedoch kaum von Einfluss. Weiter berichtet Welmans wörtlich: „Reines Vanillin ist in geschmolzenem Zustande farblos, in feinen verfilzten Krystallen weiss, in den oben erwähnten, derben Krystallen von gelblicher Farbe, und ebenso ist die Lösung des reinen Vanillins in concentrirter Schwefelsäure citronengelb, ähnlich der Lösung der Citronensäure im gleichen Lösungsmittel. Eine braune oder rothe Farbe des geschmolzenen, oder wieder erstarrten oder in Schwefelsäure gelösten Vanillins lässt auf Verunreinigungen durch theerige Producte schliessen. Sehr gut eignet sich die Schmelzprobe, mit gleichen Quantitäten in Reagircylindern im siedenden Wasserbade vorgenommen, zur vergleichenden Prüfung verschiedener Vanillinsorten, deren relative Reinheit sich sonst schwer ermitteln lässt." Ausser den bekannten Farbenreactionen mit Eisenchlorid, Phloroglucin und Pyrogallol zeigt das Vanillin (weil es neben Phenol- auch Aldehydcharacter besitzt) mit α- und β-Naphthol noch folgendes Verhalten: „Löst man 0,1 g Vanillin in 2 cc conc. Schwefelsäure und setzt dann 0,1 g α-Naphtol zu, so entsteht nach einigem Schütteln eine sehr beständige blaurothe Färbung, mit 0,1 g β-Naphthol nimmt die Lösung dagegen eine smaragdgrüne, später in Gelbroth übergehende Färbung an. Andere Aldehyde (Benzaldehyd, Acetaldehyd, Formaldehyd) geben wohl

1) Pharm. Ztg. 1898. 634.

auch characteristische, meist aber wenig von einander abweichende Farbenreactionen." Zur quantitativen Bestimmung des Vanillins in Gemischen benutzt Welmans das Verhalten gegen Aetzalkalien, mit welchen Vanillin (als Phenol) salzartige, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Verbindungen eingeht und verfährt dabei folgendermaassen: „1 g des zu bestimmenden Vanillins giebt man in ein 200 cc fassendes Stöpselglas, setzt 25 cc Spiritus, 25 cc annähernd $^1/_2$-normal alkoholischer Kalilauge, 2 bis 3 Tropfen Phenolphtaleïnlösung zu und schüttelt, bis vollständige Lösung erfolgt ist. Darauf titrirt man mit $^1/_2$-Normal-Salzsäure den Ueberschuss von Alkali zurück, bestimmt den Titer der Kalilauge gleichfalls unter Zusatz von 25 cc Spiritus und multiplicirt die verbrauchten Cubikcentimeter mit 0,076, dem halben Factor für Vanillin. Bei Vanillinzucker nimmt man 10 g Substanz, schüttelt mit 50 cc Wasser bis zur Lösung des Zuckers, giebt dann die alkoholische Kalilauge zu und verfährt wie vorhin." Von Normalkalilauge erfordert 1 g Vanillin 6,58 cc (= 0,36842 g KOH):

$$\underbrace{C_6H_3(OH)\langle{}^{OCH_3}_{CHO}}_{152} : \underbrace{KOH}_{56} = 1 : x.$$

Auffällig verhält sich das Vanillin bei directer Behandlung mit $^1/_2$-normal alkoholischer Kalilauge. Fügt man in einem Becherglase zu 1 g Vanillin 25 bis 26 cc der Lauge, so tritt zunächst Lösung ein, nach wenigen Augenblicken erstarrt jedoch das Ganze zu einer colloidalen, weissen Masse, die beim Erwärmen auf 40 bis 50° schmilzt, beim Abkühlen aber wieder fest wird. Mehr als Spuren von Vanillinsäure erschweren übrigens die Feststellung des Endpunktes der Titration, indem dann der Uebergang von Roth in Gelb nicht sicher zu beurtheilen ist. Endlich sei noch bemerkt, dass sich 1 g Vanillin in 10 cc wässriger Normal-Kalilauge leicht auflöst, während etwa beigemengtes Acetanilid ungelöst bleibt; nur starkes Erwärmen führt letzteres dann ebenfalls in Lösung über.

Eine Verfälschung von Vanillin durch Acetanilid hat Hefelmann[1]) nachgewiesen. Er fand in einem aus der Schweiz bezogenen Präparat etwa 26,7 % Acetanilid. Zur Isolirung desselben empfiehlt er, die ätherische Vanillinlösung mit concentrirter Natriumdisulfitlösung mehrmals auszuschütteln, die Aetherlösung darauf mit wenig Wasser zu waschen und zu verdunsten. Da bei diesem Verfahren alles Vanilin als Natriumdisulfitdoppelverbindung gebunden und in die wässrige Lösung übergeführt wird, so verbleibt in der rückständigen Aetherlösung nur das beigemengte Acetanilid und kann nach dem Verdunsten des Aethers auf dem Trockenschrank leicht identificirt werden. Dass das Acetanilid mit Vorliebe als Verdünnungsmittel für stark riechende Präparate, wie z. B. künstlichen Moschus und hin und wieder auch zur „Verlängerung" derselben in betrügerischer Absicht Anwendung

1) Apoth. Ztg. 1898. 49.

findet, ist bekannt. Zur Fälschung von Vanillin dagegen ist es (in Europa wenigstens) bisher nicht herangezogen worden.

Schmelzpunkt von Gemischen aus Vanillin und Acetanilid. Infolge der von Hefelmann[1]) gemeldeten Verfälschung von Vanillin durch Acetanilid trat F. Dietze[2]) der Frage näher, inwiefern und in welchem Maasse der Schmelzpunkt des reinen Vanillins (80—82°) durch einen Zusatz von Acetanilid (Fpkt. 113—114°) beeinflusst ist und ob es möglich ist, aus dem gefundenen Schmelzpunkte die Menge des zugesetzten Acetanilids ohne Stickstoffbestimmung annähernd zu bestimmen. Er fand folgende Zahlen:

Vanillin mit ? Acetanilid %	beginnt zu schmelzen	ist vollständig geschmolzen
	bei ° C.	
50	62,5	87—88
40	62,5	86,0
30	62,0	75,0
25	62,0	74,5
20	62,5	73,5
15	63,5	75,5
10	65,5	78,0
7	67,5	78,5
4	69—73	79,5

Danach ist es also möglich, die Mengen des zugesetzten Acetanilids, wenn dieses durch die qualitative Analyse nachgewiesen worden ist, mittelst des Schmelzpunktes schätzungsweise zu bestimmen. Auffallend ist es jedenfalls, dass das Schmelzen fast aller dieser Mischungen bei 62—67° beginnt und erst von 74° an vollkommen geschehen ist.

Darstellung von Vanillinparaphenetidin. Vanillin und p-Phenetidin werden entweder direct mit einander erhitzt oder, in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst, einer höheren Temperatur ausgesetzt, worauf das Reactionsproduct aus einem passenden Lösungsmittel, z. B. Benzol-Petroläther, umkrystallisirt wird. Das nach der Gleichung

$$C_6H_3\left\langle\begin{matrix}OCH_3\\OH\\CHO\end{matrix}\right. + C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OC_2H_5\\NH_2\end{matrix}\right. = C_6H_3\left\langle\begin{matrix}OCH_3\\OH\\CH.NC_6H_4OC_2H_5\end{matrix}\right. + H_2O$$

entstandene Vanillinparaphenetidin bildet gelbliche, prismatische Krystalle, welche schwach nach Vanille riechen und bei 102° schmelzen. Es löst sich leicht in Alkohol, Benzol, Chloroform und Aether, ebenso in verdünnten Alkalien mit gelber Farbe. Es besitzt auch noch basische Eigenschaften. Das Sulfat bildet feine gelbe, bei 148—149° schmelzende Nadeln. Dem Präparat kommen

1) Pharm. Ztg. 1898. No. 54. 2) Pharm. Centralh. 1898. 27.

antipyretische, zugleich aber auch desinficirende und styptische Wirkungen zu; es soll in der Therapie Verwendung finden. D. R.-P. 96342. Verein. Chininfabriken Zimmer & Co., Frankfurt a. M.

Nachweis der Halogene in organischen Verbindungen mit Phloroglucin-Vanillinlösung. Die von Günzburg schon vor 10 Jahren zur Prüfung des Magensaftes auf freie Salzsäure empfohlene alkoholische Lösung von Phloroglucin und Vanillin, welche auf organische Säuren nicht reagirt, hingegen durch Spuren von Salzsäure intensiv roth gefärbt wird, eignet sich nach P. N. Raikow[1]) auch zum Nachweis der Halogene in organischen Verbindungen. Allerdings ist hier erforderlich, die zu untersuchende Substanz erst zu verbrennen und die entstehenden Verbrennungsproducte mit dem Reagens zu prüfen. Man verfährt folgendermaassen: Eine kleine Menge der organischen Substanz bringt man in einer Porzellanschale mit einigen cc der alkoholischen Phloroglucin-Vanillinlösung zusammen und zündet den Alkohol an. Bei Anwesenheit von Spuren eines Halogens überzieht sich die Schale mit einer intensiv rothen Schicht. Nur in den drei Chloranilinen, ferner im Hexachlorbenzol und Tetrachlorchinon lässt sich das Halogen so nicht nachweisen. In allen Fällen aber gelangt man zum Ziel bei folgender Art der Ausführung: Man spült ein Porzellanschälchen mit dem Reagens aus, zündet den Alkohol an und erhält so einen dünnen Ueberzug von Phloroglucin und Vanillin. Die Schale, mit der Höhlung nach unten, hält man nun ganz nahe über eine Spiritusflamme, so dass diese die Phloroglucinschicht beinahe berührt und bringt mit einem Platindraht eine kleine Menge der zu untersuchenden Substanz in die Flamme. Bei Gegenwart von Halogenen färbt sich die Schale roth. Zur Prüfung halogenhaltiger Gase kann man entweder das Gas anzünden und direct auf die Schale einwirken lassen, oder man leitet dasselbe, falls es unverbrennlich ist, in die Spiritusflamme und hält dann die Schale darüber.

Auch zum Nachweise von Schwefel und Stickstoff in organischen Verbindungen ist die Phloroglucin-Vanillinlösung geeignet. Die Ausführung der Reaction geschieht in derselben Weise, wie sie oben beschrieben ist, nur zieht Verf. vor, eine ätherische Lösung des Phloroglucin-Vanillingemisches zu verwenden, welche haltbarer ist. Die beim Verbrennen schwefelhaltiger organischer Substanzen eintretende Rothfärbung beruht auf der Bildung von schwefliger Säure, denn Schwefelwasserstoff, welcher für sich ohne Einwirkung ist, giebt nach dem Anzünden und Verbrennen zu SO_2 sehr schön die Reaction. Die Empfindlichkeit derselben ist so gross, dass noch eine Menge Methylsulfocyanid, welche nur 0,000001 g Schwefel enthielt, deutliche Rothfärbung hervorbrachte. Verf. hält diese Methode einer wichtigen practischen Verwerthung für fähig, nämlich zur Erkennung einer Verfälschung

1) Chem. Ztg. 1898. 20.

werthvollerer Oele mit Baumwollsamenöl, indem er sich auf die Beobachtung von Dupont stützt, nach welcher die Reduction Becchi'scher Lösung einem Schwefelgehalte des Baumwollsamenöls zuzuschreiben ist. Eine eingehende Prüfung zahlreicher Oele ergab, dass Sesamöl, Ricinusöl, Wallnussöl, Olivenöl und Arachisöl völlig schwefelfrei sind, während Cottonöl, Colzaöl, Leinöl, Rüböl und Robbenthran mehr oder weniger starke Rothfärbung geben. Beim Schwefelnachweise in diesen Oelen bedient sich Verf. einer schwach gebogenen Glasröhre, in deren kürzeren Schenkel er einen Docht aus langfaserigem Asbest steckt, während das zu prüfende Oel an die Stelle der Biegung gebracht wird. Mit Hülfe dieses kleinen Lämpchens kann die Rothfärbung schön sichtbar gemacht werden. Noch schärfer wird die Reaction, wenn man solche stark russenden Substanzen mit Alkohol oder Aether gemischt verbrennt. Sobald man sich überzeugt hat, dass alle anderen schwefelhaltigen Stoffe abwesend sind, kann man die Reaction auch zum Nachweis minimaler Eiweissmengen verwenden. Schon Filtrirpapier und selbst die medicinische „Prima Baumwolle“ gab starke Rothfärbung. Die nur stickstoffhaltigen organischen Verbindungen verhalten sich dem Reagens gegenüber verschieden, je nachdem ihr Stickstoff beim Verbrennen in Form von Säure, Ammoniak oder freiem Stickstoff entweicht. Salpetersäure färbt das Gemisch roth, Ammoniak intensiv gelb. Hingegen zeigt sich beim Verbrennen jeder stickstoffhaltigen organischen Substanz in der Mitte der nichtleuchtenden Flamme eines starken Bunsenbrenners, weil hier nur freier Stickstoff entsteht, keine Spur einer Färbung. Ebenso liefern Nitro-, Nitroso-, Nitrilverbindungen, Alkylnitrate und Nitrite für sich verbrannt, keine Reaction. Hingegen entsteht mit Aminen, Hydrazinen und Hydrazoverbindungen intensive Gelbfärbung. Die cyclischen Verbindungen, bei denen der Stickstoff einen Theil des geschlossenen Ringes bildet: Pyridin, Chinolin, Piperidin, Pyrrol geben keine, Antipyrin und Isatin nur schwache Färbung. Wenn neben gelb färbenden Stickstoffverbindungen auch Schwefel und Halogen zugegen ist, so entsteht neben der gelben auch die rothe Färbung. Solche Doppelfärbung erhielt Verf. ausser bei zahlreichen chemischen Präparaten auch mit Wolle, Haaren, Gänsefedern und zwar bei letzteren stärker mit der Fahne wie mit dem Kiel. Aus der intensiven Gelbfärbung, die diese Stoffe geben, schliesst Verf., dass sie wenigstens einen Theil ihres Stickstoffs in Form von Aminen enthalten.

Salicylsäuremethylester. Adrian [1]) hat für den Salicylsäuremethylester eine Zusammenstellung der physikalischen und chemischen Eigenschaften, sowie der Veränderungen und Verfälschungen, denen das Präparat im Handel unterliegt, gegeben. Der an zwei verschiedenen Proben des Esters, von denen die eine aus dem Wintergrünöl stammte, ermittelte Siedepunkt, über den in der Litteratur Abweichungen vorliegen, ergab sich zu 220—223 °, die

1) Journ. de Pharm. et de Chim. (6) 7. 422.

Dichte bei 15° beträgt 1,15—1,20. Der Aether ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether. Der Aether besitzt den Character einer Säure, indem er mit Kali ein Salz bildet; überschüssiges Aetzkali in der Wärme zersetzt den Aether; mit Ammoniak giebt der Aether Salicylamid. Siedepunkt und Dichte sind gewichtige Anzeigen für die Reinheit des Aethers. Als Verfälschungen kann der Aether Methylalkohol bezw. Aethylalkohol enthalten. Durch Waschen mit Wasser lassen sich diese Beimischungen beseitigen. Die physiologischen Versuche haben ergeben, dass der Salicylsäuremethyläther dem natürlichen Wintergrünöl, dessen Wirkung auf die Haut eine zu reizende und ätzende ist, vorzuziehen ist. Ob ein natürliches Wintergrünöl, das ein Terpen enthält, vorliegt, erkennt man daran, dass beim Ueberschichten mit einem gleichen Volumen Schwefelsäure eine Temperaturerhöhung und eine unmittelbare rothe Färbung der Mischung eintritt, während beim Salicylsäureäther weder Temperatursteigeruug, noch eine rothe Färbung wahrzunehmen ist.

Verschiedene medicinische Wirkung des Wintergrünöls und des Methylsalicylates hat auch Vidal[1]) festgestellt. Derselbe zeigte nicht nur, dass das Destillat von Gaultheria, welches sich schon durch seine gelbrothe Farbe von dem farblosen Methylsalicylat erheblich unterscheidet, verschiedene noch nicht näher bekannte Kohlenwasserstoffe enthält, sondern er stellte ausserdem fest, dass mit dem natürlichen Wintergrünöle getränkte Compressen auf dem Arme eines Patienten schmerzhafte Entzündung hervorriefen, während Compressen mit dem reinen Präparat auf demselben Arme nicht im mindesten Nebenerscheinungen bewirkten. Aus diesen Gründen ist es für den Arzt angezeigt, nur noch das chemisch reine Präparat, Methylium salicylicum, zu verordnen.

Zur Prüfung von Methylium salicylicum bezw. Wintergreenöl empfehlen Kremers & James[2]) folgende, ohnedies jedem Analytiker sehr nahe liegende Methode: Man verseift eine beliebige Menge des Esters durch Normalkalilauge, titrirt den Ueberschuss an Alkali mittelst Salzsäure zurück, multiplicirt die zur Verseifung verbrauchten cc Normalalkali mit dem Molekulargewicht des Salicylsäuremethylesters (152), dividirt durch Tausend und erhält so die Menge des vorhanden gewesenen Esters in Grammen. Gewichtsanalytisch bestimmt man das Wintergreenöl aus der Menge der vorhandenen Salicylsäure. Man löst 1,5—2 g des Oeles in einem geringen Ueberschuss von Aetzkali und erhitzt vorsichtig bis zur vollständigen Verseifung. Dann bringt man die Mischung in einen Scheidetrichter, fällt durch Ansäuern mit Salzsäure die Salicylsäure aus und schüttelt das Ganze mit Aether. Der dann abgeschiedene Aether wird mit Wasser gewaschen, um etwa in Lösung gegangenes Chlornatrium zu entfernen, dann verdunstet und die zurückbleibende Salicylsäure gewogen.

Darstellung eines Tribromsalols vom Schmelzpunkt 195°.

---

1) Rép. de Pharm. 1897. 508. 2) Pharm. Review. 1898. 4.

D. R.-P. No. 96105 von Josef Rosenberg in Berlin. Die Darstellung des neuen Tribromsalols bezw. seiner Alkylderivate geschieht in der Weise, dass bei hoher Temperatur (etwa 190—210°) 3.5 = Dibromsalicylsäure bezw. die Aether dieser Säure, mit p-Bromphenol unter Anwendung der gewöhnlichen Condensationsmittel (Phosphoroxychlorid u. s. w.) zusammengeschmolzen werden. Von besonderer Wichtigkeit bei dieser Darstellung ist die Anwendung einer sehr hohen Temperatur (190 bis 210°). Das so erhaltene Tribromsalol soll als Heilmittel Verwendung finden.

Pyrosal und *Phenosal,* zwei von J. D. Riedel in Berlin dargestellte Antipyretica, hat Burghart klinisch untersucht. Er theilt hierüber folgendes mit: Pyrosal ist salicyl-essigsaures Antipyrin, und Phenosal salicyl-essigsaures Phenetidin. Die Verbindungen stellen farblose Nadeln oder Plättchen dar von saurem, nicht bitterem Geschmack, die in Wasser schwer löslich sind. Von der ersten Verbindung wird ein Natriumsalz dargestellt, das sehr gut löslich ist. Die Verbindungen spalten sich im Körper in ihre Componenten, und zwar ergiebt die erste 50 % Antipyrin und 37 % Salicylsäure, die zweite 57 % Phenetidin und 34 % Salicylsäure. Die Componenten sind nach Eingabe der Präparate im Harn durch Eisenchlorid nachweisbar. Das Pyrosal wurde in Dosen von 0,5 g 3—6 Mal täglich gegeben und zwar bei Polyarthritis rheumatica mit und ohne Herzfehler oder Pleuritis, bei schwerer Influenza, bei fieberhafter Cystitis, bei Migräne, bei Ischias, das Phenosal auch gegen Ischias, Migräne und in einem Falle von acutem Gelenkrheumatismus. Beide Mittel wurden leicht genommen und erwiesen sich frei von den Nebenwirkungen der Salicylsäure uud ihrer Salze. Auch erzeugten sie keine Schweisse. Die Wirkung der Mittel war meist prompt und im Allgemeinen entschieden etwas besser und zuverlässiger, als die der einzelnen Componenten. [1])

Orthoform neu. Einhorn und Heinz hatten bekanntlich den p-Amido-m-oxy-benzoësäuremethylester mit dem Namen Orthoform belegt (vergl. d. Ber. 1897. 448). Der mit dem Namen „Orthoform neu" bezeichnete Körper ist der m-amido-p-oxybenzoësäuremethylester. Die mit dem „Orthoform neu" angestellten Versuche ergaben nach Klaussner [2]) dass das Präparat bei Geschwüren, Fissuren, Verletzungen, Brandwunden u. s. w. die gleichen Eigenschaften darbietet, wie das zuerst in den Handel gebrachte. Als Vortheile des „Orthoform neu" sind zu erwähnen, einmal, dass das Pulver gleichmässig fein ist, weissere Farbe als das alte Orthoform besitzt, sich weniger zusammenballt und endlich, dass sich sein Preis wesentlich niedriger stellt, als der des bisher in den Handel gebrachten Orthoforms. Die Ermöglichung einer billigeren Herstellungsweise bildete für die Höchster Farbwerke den Hauptgrund für die Einführung des „Orthoform neu" und

1) Pharm. Ztg. 1898. 580. 2) Münch. med. W. 1898. No. 42.

dürfte nun, nachdem sich herausgestellt hat, dass das Orthoform seine Wirkung auch in einer 10—20%igen Mischung mit Talk oder Amylum u. s. w. noch voll entfaltet, der allgemeineren Verwendung Nichts mehr im Wege stehen.

Darstellung von m-Amido-p-oxybenzoësäureestern. D. R.-P. No. 97333 und 97334 von A. Einhorn in München. Die Ester der p-Oxy-m-amidobenzoësäure besitzen die Eigenschaft, locale Schmerzunempfindlichkeit hervorzurufen und dabei reizlos zu wirken. Durch diese Eigenschaft versprechen jene Verbindungen werthvolle Medicamente zu werden. Die Ester der 1.2.4-Oxyamidobenzoësäure werden in der üblichen Weise durch Esterificiren der Säure mit Alkohol und Salzsäure hergestellt. Der Methylester krystallisirt aus Wasser in Form von Nadeln, deren Schmelzpunct bei 142° liegt. Er ist leicht löslich in heissem Wasser, Aether und Alkohol, weniger löslich in Benzol oder Ligroïn. Das Chlorhydrat des Esters ist in Wasser sehr leicht, in Salzsäure schwer löslich. Der Aethylester zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie der Methylester; er schmilzt bei 100—101°. Die Ester der p-Oxy-m-amidobenzoësäure lassen sich auch durch Reduction der p-Oxy-m-nitrobenzoësäureester darstellen. Durch Reduction der 1.2.4-Oxynitrobenzoësäureester gelangt man zu den Salzen der Amidoester, und aus diesen lassen sich durch Verbindungen, welche jenen Salzen die Säure entziehen, wie Alkalien, Carbonate, Ammoniak, oder Acetate, die beständigen und gut krystallisirenden freien Amidoester abscheiden. Aus dem bei 75—76° schmelzenden Nitrooxybenzoësäureäthylester wurde so der entsprechende bei 100—101° schmelzende Amidoester erhalten und aus dem bei 70—71° schmelzenden Nitrooxybenzoësäuremethylester der bei 142° schmelzende Amidoester.

Nirvanin. Die Unbrauchbarkeit der Orthoformsalze — welche zwar in Wasser leicht löslich sind, jedoch sauer reagiren — zu Einspritzungen unter die Haut veranlasste Einhorn und Heinz, einen anderen, geeigneteren chemischen Körper zu suchen, welcher die erwähnte Anwendung ermöglicht und zugleich stark und andauernd anästhesirt. Den gewünschten Erfolg erreichten die Verff.[1]) mit dem Nirvanin, d. i. salzsaurer Diaethylglycocoll-p-Amido-o-Oxybenzoësäuremethylester:

$$HCl.(C_2H_5)_2 : N.CH_2.CO.HN.C_6H_3(OH)(COOCH_3)$$

Dieser Ester, von den Höchster Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning in den Handel gebracht, krystallisirt aus absolutem Alkohol in weissen Prismen vom Schmelzpunkte 185° C. In Wasser ist der neue Körper leicht löslich, die Lösung reagirt neutral und giebt mit Eisenchlorid eine violette Farbenreaction.

---

1) Münch. med. Wchschr. 1898. 1553.

Auf weniger empfindliche Schleimhäute wirkt eine 5%ige Lösung nicht reizend, gleichzeitig wird aber keine so tiefgehende Anästhesie erlangt, die es erlaubt, in den darunter befindlichen Geweben schmerzlos zu operiren, wohl aber ist die Anästhesie eine vollkommene und langanhaltende, wenn das Präparat unter die Haut eingespritzt oder auf Wunden oder Geschwüre gebracht wird. Es konnte ohne Schaden 0,5 g eingespritzt werden. Eine 1%ige Lösung hebt jegliches Bacterienwachsthum, Gährung und Fäulniss völlig auf. Bei Verletzungen und Geschwüren des Auges kann das Nirvanin zweckmässig mit Cocaïn vereinigt zur Anwendung kommen; von Nirvanin allein wird das normale Auge zu stark gereizt. Als 0,2- bis 0,5%ige Lösung eignet sich das Nirvanin auch für die Schleich'sche Infiltrationsanästhesie, ebenso erfolgreich erwies sich eine 5- bezw. 2%ige Lösung in der Zahnheilkunde. Dem Cocaïn gegenüber besitzt das neue Anästheticum den Vorzug fast völliger Ungiftigkeit.

Darstellung von Saccharin. Ein o-Sulfobenzoesäureester, z. B. der Aethylester $C_6H_4\langle{}^{COOC_2H_5}_{SO_3H}$ wird durch Erwärmen mit Phosphoroxychlorid in das entsprechende Sulfochlorid, z. B. $C_6H_4\langle{}^{COOC_2H_5}_{SO_2Cl}$ übergeführt, dass dann beim Behandeln mit wässerigem Ammoniak in den von Fahlberg und List aus Saccharin (mit alkoholischer Salzsäure) erhaltenen o-Sulfaminbenzoësäureester $C_6H_4\langle{}^{COOC_2H_5}_{SO_2NH_2}$ oder bei Ueberschuss von Ammoniak direct in Saccharin übergeht, welches sich beim Ansäuern der Lösung in reinem Zustande ausscheidet. Vor dem bekannten, auf der Anwendung von o-Sulfobenzoësäure beruhenden Verfahren, wobei diese Säure mittelst Phosphorpentachlorid in das Dichlorid überzuführen ist, bietet das vorliegende die Vortheile, dass es die Anwendung des leichter zu handhabenden Phosphoroxychlorids gestattet, und dass nur eine Hydroxylgruppe durch Chlor zu ersetzen ist und weiterhin auch die Umwandlung des Chlorids des Sulfobenzoësäureesters in das Saccharin leichter erfolgt als diejenige des Dichlorids der Sulfobenzoesäure. D. R.-P. 96 125. Farbenfabr. vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld.

Darstellung von Saccharin. Das Dichlorid der o-Sulfobenzoësäure, rein oder mit der entsprechenden Paraverbindung gemischt, wird gründlich mit einem Ueberschuss von concentrirter Ammoniaklösung oder mit festen Ammoniumcarbonaten gemischt. Die Mischung wird schliesslich auf 100° C. erhitzt, so bildet sich Orthosulfobenzoësäurediamid in kleinen Krystallen vom Schmp. 295—300° C. Dieses wird in das Natriumsalz des Saccharins umgewandelt, indem man es mit 1 Mol. eines Aetzkalis oder einer alkalischen Erde in verdünnter Lösung kocht. Engl. Pat. 21026, Chem. Fabr. v. Heyden.

Reinigung von Saccharin. Ein der Stassfurter chemischen Fabrik vorm. Vorster & Grüneberg, Actiengesellschaft, und Rud. Barge in Stassfurt geschütztes Verfahren (D. R.-P. 96106) zur Trennung von Benzoësäuresulfinid (Saccharin) von p-Benzoësulfaminsäure beruht auf der Beobachtung, dass letztere zu Kupfer eine grössere Verwandschaft besitzt als jenes. Man versetzt hiernach eine neutrale Lösung beider Säuren mit einer etwas grösseren Menge eines Kupferoxydsalzes (Kupfersulfat), als sie der vorhandenen p-Säure entspricht, wodurch sämmtliche p-Säure (nebst etwas o-Säure) als basiches Kupfersalz der Formel

$$\left(C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup COO\frac{Cu}{2} \\ \diagdown SO_2OH_2 \end{array} \right)_3 + CuO$$

zur Ausscheidung gelangt, während reine o-Anhydrosulfaminbenzoësäure in Lösung bleibt, aus der sie durch Zusatz von Mineralsäure abgeschieden werden kann. Hierbei empfiehlt es sich, vor der Fällung der Lösung eine entsprechende Menge Aetznatron zuzusetzen, um das Freiwerden von Mineralsäure bei der Bildung des basischen Kupfersalzes zu verhüten. Man kann auch so verfahren, dass man zunächst die gesammte o- u. p-Verbindung als Kupfersalze fällt und das erhaltene Gemisch der Kupfersalze beider Säuren mit einer o-Verbindung äquivalenten Menge Aetzalkali- oder Alkalicarbonatlösung zersetzt.

Experimentelle Untersuchnngen für die Wirkungen des Saccharins. Von Bornstein. [1]) Nicht in völliger Uebereinstimmung mit den bisherigen Experimentatoren, die meistens an Thieren Versuche angestellt und die gänzliche Unschädlichkeit selbst grösserer Mengen Saccharin gefunden hatten, sah Verf. in einem Stoffwechselversuche, den er im Stickstoffgleichgewichte an sich selbt anstellte, in der Saccharinperiode, während welcher er ca. 10 Saccharintabletten (aus Saccharin und Natr. bicarb.), entsprechend 0,25 g Saccharin, ausser der gewöhnlichen sich täglich qualitativ und quantitativ gleichbleibenden Nahrung nahm, oft diarrhöische Entleerungen. Die Kothmenge war um ca. 20% erhöht und dementsprechend waren auch Stickstoff und Fette mehr als in den saccharinfreien Tagen nachzuweisen, während im Harne die entsprechende Stickstoffmenge fehlte. Ob das Saccharin leicht abführend oder resorptionshindernd wirkt, müssten erneute, sich in gleicher Richtung bewegende ausgedehntere Versuche entscheiden. B. empfiehlt eine genaue Beobachtung der Saccharin nehmenden Diabetiker in Bezug darauf, ob etwaige Dyspepsien nicht auf Conto des Saccharin zu setzen sind. Er wünscht ferner den schon von anderen vorgeschlagenen Declarationszwang bei Versüssung von Nahrungsmitteln etc. mit dem für die Ernährung im besten Falle werthlosen Saccharin.

Sugarine (Methylbenzolsulfinid), ein neuer Süssstoff, welcher

1) Klin. Ther. Wochenschr. 1898, S. 581.

500mal süsser als Zucker sein soll, wird nach engl. Patente auf folgende Weise gewonnen: Toluolcyansulfamid wird mit Wasser und zur Verseifung hinreichender Kalilauge gekocht; nach dem Erkalten der Lösung fällt man den Süssstoff mit Kalilauge aus, reinigt die Krystalle durch Umkrystallisiren aus Dimethylbenzol [1]).

Ueber künstliche Süssstoffe; von Georg Cohn [1]).

Ueber die Absorption von Jod durch Gallussäure berichtet Barnouvin [2]), dass dieselbe in ganz ähnlicher Weise vor sich geht, wie die Bindung von Jod durch Tannin. Er stellte fest, dass die Gallussäure bis zu 1/8 ihres Gewichtes an Jod fest zu binden vermag, wobei ein Product erhalten wurde, welches in keiner Weise auf Stärke einwirkte, und die bekannte Jodreaction erst nach Behandlung mit Hypochloriten oder salpetriger Säure erkennen liess. Beim Verdunsten einer Jodgallussäurelösung erhält man einen amorphen, gelben, in Wasser wenig löslichen Niederschlag. Behandelt man denselben mit Aether und verdunstet dann das Lösungsmittel, so bleibt die Jodgallussäure in Form eines gelben, krystallinischen Rückstandes auf dem Glasschälchen.

Die Einwirkung von Kalkwasser und Ammoniak auf Gallussäure und Tannin studirte Barnouvin gleichzeitig mit den vorherstehenden Thatsachen. Er fand dabei, dass die bekannte Blaufärbung mit Kalkwasser (oder vielmehr die Entstehung grünblauer Niederschläge) nicht als specifisches Reagens für Gallussäure zu betrachten ist, sondern in gleicher Weise auch dem Tannin zukommt. Er befreite ein reines Tannin des Handel durch Extraction mittelst Aethers von der Gallussäure und erzielte mit dem so gereinigten Präparate dieselbe Reaction mit Kalkwasser, wie wir sie bei der Gallussäure zu beobachten gewöhnt sind. Unter dem Einfluss einiger Tropfen Ammoniak färbt sich eine Gallussäurelösung erst roth, dann grünlichblau. Mit Ammoniumcarbonat erhält man eine gelbrothe, später blaue Färbung. Tanninlösungen dagegen werden durch Ammoniak tief rosenroth gefärbt und bilden bald darauf einen leichten bläulichen Niederschlag. Ammoniumcarbonat verursacht eine weniger intensive rosa Färbung und später eine Opalescenz.

Eigenschaften und Prüfung von Dermatol. Die ausführlichsten Angaben über die Eigenschaften und Prüfung des basisch gallussauren Wismuths finden sich in Fischer's „Neue Arzneimittel." Gleichlautend sind z. Th. auch die in Thoms' „Neue Arzneimittel der organischen Chemie" aufgenommenen Charakteristica. In beiden Werken wird gesagt, dass Dermatol in stark verdünnten Säuren unlöslich sei. Ferner sagt B. Fischer: „Concentrirte Schwefelsäure löst es beim Erwärmen" und im Verlaufe der Prüfungsvorschriften: „Man löse 0,5 g Dermatol in 3 cc verdünnter Schwefelsäure." Diese und noch andere Angaben in der

---

1) Chem.-Ztg. 1898. 2) Apoth.-Ztg. 1898. 796. 804.
2) Rép. de Pharm. 1898. 1.

Litteratur haben Altan und Kolle[1]) nachgeprüft und sind zu etwas abweichenden Ergebnissen gelangt. Sie fanden besonders, dass die allgemeine Bezeichnung des Dermatols als unlöslich in stark verdünnten Säuren und löslich in warmer concentrirter Schwefelsäure in dieser Form den Thatsachen nicht entsprechen. Sie schlugen auf Grund ihrer Untersuchungen den folgenden Text für eine etwaige Aufnahme in das Arzneibuch vor:

Eigenschaften: Citronengelbes, schweres, geruch- und fast geschmackloses Pulver von schwach saurer Reaction. In Wasser, Weingeist und Aether ist es unlöslich. In verdünnter Schwefelsäure (spec. Gew. 1,12) löst es sich beim Erwärmen schwer und nur wenig, etwa 0,20 %; in verdünnter Salpetersäure (spec. Gew, 1,129) ist es beim Erwärmen leichter, nämlich 1 %; in verdünnter Salzsäure (spec. Gew. 1,062) sehr leicht und reichlich löslich. Das Dermatol löst sich auch beim Erwärmen in concentrirter Salz- und Salpetersäure, in letzterer unter Entwicklung von Nitratdämpfen. Concentrirte Schwefelsäure zerlegt das Dermatol beim Erhitzen; hierbei wird die dadurch freigemachte Gallussäure in Rufigallussäure verwandelt, infolge dessen auch Blaufärbung eintritt. Prüfung: Man löst durch Erwärmen 0,50 Dermatol in etwa 10 g verdünnter Salzsäure und fügt Schwefelwasserstoffwasser hinzu. Der entstandene schwarzbraune Niederschlag von Wismuthsulfid wird abfiltrirt, das Filtrat zum Kochen erhitzt und auf zwei Theile vertheilt. Zu dem einen Theil fügt man einige Tropfen Eisenchloridlösung hinzu; das Auftreten einer schwarzblauen Färbung zeigt die Gegenwart der Gallussäure an. Zu dem anderen Theile giebt man Salmiakgeist im Ueberschuss; eine eintretende röthlichbraune Färbung identificirt auch hier die Gallussäure. Das Dermatol sei frei von ungebundener Gallussäure. Schüttelt man daher 1 g des Präparates mit etwa 10 g Weingeist, so darf das Filtrat nicht auf Gallussäure reagiren. Ebenso sei es frei von Nitraten. Zum Nachweis derselben löse man 0,10 Dermatol in 2 cc concentrirter Salzsäure, verdünne mit 2 cc concentrirter Eisenvitriollösung und überschichte mit 4 cc concentrirter Schwefelsäure. An der Berührungsfläche beider Lösungen darf sich keine braune Zone bemerkbar machen. Der nach dem Glühen von 1 g Dermatol zurückgebliebene und aus Oxyd bestehende Rückstand wiege annähernd 0,564 g; er sei in keinem Falle kleiner als 0,550 g.

Diese Angaben decken sich bezüglich der zu ermittelnden Verunreinigungen mit den von B. Fischer bereits gegebenen Vorschriften. Ausserdem lässt Letzterer jedoch das Dermatol noch auf Arsen (in der Asche), Blei und fremde Wismuthverbindungen überhaupt prüfen.

Neue Wismuthoxyjodidgallate. Engl. Pat. No. 17409 der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel. Gallussäure verbindet sich bekanntlich mit Wismuthoxyjodid in molekularen Mengen zum „Wismuthoxyjodidgallat", dem „Airol" des Handels. Der Digallussäureäther, das Tannin, verhält sich analog der Gallussäure und vermag je nach den gewählten Bedingungen drei verschiedene Verbindungen mit Wismuthoxyjodid einzugehen, indem 1, 2 oder 3 Mol. Wismuthoxyjodid in Reaction treten unter Bildung nachfolgender Gallate:

---

1) Ph. Post 1898. 4.

$$\begin{array}{lll}
C_6H_2\left\langle\begin{matrix}{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}}\!\!>\!BiJ\\OH\end{matrix}\right. & C_6H_2\left\langle\begin{matrix}{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}}\!\!>\!BiJ\\OH\end{matrix}\right. & C_6H_2\left\langle\begin{matrix}{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}}\!\!>\!BiJ\\OH\end{matrix}\right. \\
| & | & | \\
CO & CO & CO \\
| & | & | \\
O & O & O \\
| & | & | \\
C_6H_2\left\langle\begin{matrix}OH\\OH\\COOH\end{matrix}\right. & C_6H_2\left\langle\begin{matrix}{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}}\!\!>\!BiJ\\COOH\end{matrix}\right. & C_6H_2\left\langle\begin{matrix}{\begin{matrix}O\\O\end{matrix}}\!\!>\!BiOH\\COOH\end{matrix}\right.
\end{array}$$

Beim Studium der Einwirkung von Formaldehyd auf Gallussäure haben Möhlau und Kahl[1]) gefunden, dass dabei vier verschiedene Methylendigallussäuren $C_{15}H_{12}O_{10}$ entstehen. Und zwar wurden erhalten eine leicht und eine schwer lösliche krystallinische und ebenso eine leicht und eine schwer lösliche amorphe Methylendigallussäure. Die beiden krystallinischen Säuren lassen sich unter gewissen Bedingungen in die leicht lösliche amorphe Säure überführen und andererseits lässt sich diese in die schwer lösliche amorphe Form verwandeln. Die amorphen Säuren scheinen Polymere der krystallinischen zu sein.

Darstellung einer Salicylverbindung des Gallussäureanhydrids. Ein gemischtes Anhydrid der Gallus- und Salicylsäure, welches wahrscheinlich die Constitution $C_6H_4\left\langle\begin{matrix}OH & & (OH)_3\\ CO - & O & - CO\end{matrix}\right\rangle C_6H_2$ hat und für therapeutische Verwendung geeignet ist, wird dargestellt, indem man ein Gemisch von Gallus- und Salicylsäure oder ihrer Salze erhitzt mit Phosphoroxychlorid, mit einem anderen Chlorid des Phosphors oder mit Phosphorsäureanhydrid oder endlich mit irgend einem anderen wasserentziehenden Mittel. Nach dem Reinigen ist das Product unlöslich in kalten Alkalicarbonaten, aber leicht löslich in Aetzalkalien, aus welcher Lösung es durch Säuren wieder ausgefällt wird. Es ist unlöslich in Wasser, Aether oder Chloroform und nur schwach löslich in kaltem Alkohol. (Engl. Pat. 9898 vom 20. April 1897. Farbenfabriken vorm. Friedrich Bayer & Co., Elberfeld.

Die Farben- und Fällungsreactionen der Tannoide (Gerbstoffe) und deren Abhängigkeit von der Natur, resp. Constitution des einen, bezw. der beiden Reactionscomponenten besprach Kunz-Krause[2]) auf der Schweiz. Naturforschenden Gesellschaft in Bern. Er beschäftigte sich zunächst mit Gallussäure und den Körpern, die, wie das Tannin, Anhydride der Gallussäure sind. Die Reactionen mit den sogenannten Gerbstoffreagentien zerfallen in drei Gruppen, nämlich in solche, die nur der Gallussäure eigenthümlich sind, in solche, die von der Gallussäure und deren erwähnten Abkömmlingen getheilt werden und in solche, die nur den erwähnten Gallussäurederivaten eigen sind. Diese letzteren Reactionen sind

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1898. 259.
2) Schweiz. Wochenschr. für Chemie und Pharm. 36. 1898. No. 38.

nun aber gerade die sogenannten allgemeinen Gerbstoffreactionen. Von sonstigen Tannoiden theilen diese Reactionen noch die, welche Phlobaphene und Rote bilden, daher dürfen die sogenannten Phlobaphene und Rote nicht mehr als Oxydationsproducte von Tannoiden betrachtet werden, sondern sie erscheinen als bestimmte Phasenproducte eines successiven Dehydratationsprocesses aromatischer Oxysäuren. Für die Annahme, dass das Eintreten der erwähnten Reactionen von der voraufgegangenen Wasserabspaltung abhängig ist, sprachen verschiedene, vom Verf. mitgetheilte Thatsachen. Es folgt daraus, dass die Rote liefernden und Leim fällenden Tannoide auch an sich schon anhydrische Verbindungen darstellen. Aus allem schliesst Verf., dass Leim, Eiweiss, Alkaloid und Brechweinstein specifische Gruppenreagentien für die aus zwei, eventuell mehreren Molekülen Protokatechusäure bezw. Gallussäure durch Wasserabspaltung hervorgehenden Anhydridtannoide, d. h. für die, zwei natürliche Gruppen bildenden Protokatechu-Anhydrid-Tannoide und Gallo-Anhydrid-Tannoide sind. Von diesen Reagentin fällt am häufigsten Leim auch andere Tannoide. Bei den Alkaloiden hängt die Fällbarkeit von der Constitution ab. Hamamelitannin, Chebulinsäure und Tannin sind rechtsdrehend. Das Molekulargewicht des wahrscheinlich aus mehreren Körpern bestehenden Tannins ähnelt dem der Chebulinsäure. Aus diesen Gründen hält Verf. die Existenz genetischer Beziehungen zwischen Tannin- und Chebulinsäure für möglich.

Auch *ein natürliches System der Tannoide* hat Kunz-Krause aufgestellt[1]). Ein von den übrigen sogenannten „allgemeinen Gerbstoffreagentien" abweichendes Verhalten zeigt das Ferrichlorid, indem die von demselben erzeugten (Farben-) Reactionen nicht allein den Derivaten der Gallussäure und ebenso der Protocatechusäure eigenthümlich sind, sondern auch von den beiden genannten Säuren selbst getheilt werden. Da nun ferner die beiden genannten Säuren nicht die gleiche Farbenreaction geben (denn während Protocatechusäure durch Ferrichlorid grün gefärbt wird, nimmt Gallussäure unter denselben Bedingungen eine tief blauschwarze Färbung an), beide Säuren aber tannoidbildend auftreten, so lässt sich die Gesammtheit aller Tannoide auf diese beiden Oxybenzoësäuren zurückzuführen, d. h. die einzelnen Glieder erscheinen, je nach der ihnen eigenen Farbenreaction mit Ferrosalzen als Derivate entweder der Protocatechusäure oder aber der Gallussäure. Die Abkömmlinge der erstgenannten Säure würden unter der Gruppenbezeichnung der „Protocatechutannoide", diejenigen der Gallussäure hingegen unter dem Gruppennamen der „Gallotannoide zusammenzufassen sein. Die weitere Gliederung des ganzen Systems ist in Kürze folgende: Die Gesammtheit aller Tannoide zerfällt in die beiden Hauptgruppen der: I) nichtglykosidische Verbindungen und II) glykosidische Verbindungen. Die Hauptgruppe I zerfällt in Gruppe I: Ausgangsverbindungen (Tannogene

1) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1898. No. 39.

nach Brämer), unter welchen die tannoidbildenden Oxysäuren der Benzol- und Styrolreihe zu verstehen sind; Gruppe II: nichtglykosidische wirkliche Tannoide. In diese Gruppe gehören u. a. die Gallo-Anhydridtannoide. Die Hauptgruppe II zerfällt in: Gruppe III: Glykotannoide; Gruppe IV: Phloroglucotannoide. Durch sämmtliche vier Gruppen zieht sich consequent einestheils die Unterscheidung in Protocatechutannoide und Gallotannoide und anderentheils die Trennung in Tannoide der Benzolreihe, bezw. der Styrolreihe hindurch, je nachdem im letzteren Falle dem betreffenden Tannoid eine Oxybenzoësäure oder aber eine Oxyzimmtsäure zu Grunde liegt.

Tannin. Günther erkannte im Jahre 1895 das bisher für optisch inactiv gehaltene Tannin als eine stark rechtsdrehende Verbindung. Das Tannin muss deshalb nach der Le Bel van 't Hoffschen Theorie mindestens ein asymmetrisches Kohlenstoffe atom enthalten, damit würde die von H. Schiff aufgestellte und allgemein angenommene Tanninformel nicht stimmen. Es können aber auch die optische Activität nicht dem Tannin als solchem zukommen, sondern nur durch active Beimegungen in dem bisher für rein angesehenen Präparate bedingt sein. Walden[1]) hat diese Frage eingehender studirt. Er ist zu dem Ergebnisse gelangt, dass das Tannin kein einheitliches Individuum, sondern ein Gemisch ist, indem es sich durch verschiedene Verfahren in Fractionen mit bald höherer, bald geringerer Drehung zerlegen lässt. So wurden statt des ursprünglichen Werthes + 67,5° Fractionen mit + 21° bis + 75° erhalten. Eine Vergleichung des Schuchardt'schen Präparates mit dem Merck'schen zeigte, dass das käufliche Tannin nicht einmal ein constantes Gemisch ist. Wir besitzen zur Zeit noch kein einheitliches Tannin und somit auch kein optisch actives Tannin als chemisches Individuum. Im käuflichen Tannin liegt eine überaus hochmolekulare, complicirte Molekel vor, wie auch nach den Messungen Isabanejews das Molekulargewicht desselben 1322 beträgt. Es kann deshalb die optische Drehung sehr leicht bewirkt sein durch Beimengung geringer Mengen activer Stoffe.

Extrahiren von Gerbsäure. Man gewinnt Gerbsäure in folgender Weise: Mittelst Aceton extrahirt man aus Sumachblättern die Gerbsäure nebst anderen Substanzen bei niedrigen Temperaturen, trocknet und verdampft die Acetonlösung oder das Extract zu einer trockenen Masse und extrahirt die reine Gerbsäure aus dieser trockenen Masse durch Wasser. Amer. Pat. 601170, H. M. Rau.[2])

Von Leo Vignon[3]) wurde eine neue Methode zur *Bestimmung der Gerbsäure* angegeben, welche sich auf die Wahrnehmung gründet, dass abgelaugte Seide Tannin aus seinen Lösungen leicht und vollständig aufnimmt. Erforderlich ist es hierbei, die Tannin-

---

1) Bericht d. d. chem. Ges. 1897. 3151. 2) Chem. Ztg. 1898, S. 301.
3) Compt. rend. 1898, 127, 369.

lösung 4 bis 5 Stunden lang bei einer Temperatur von 50° C. auf die Seide einwirken zu lassen und letztere in reichlichem Ueberschuss anzuwenden; die Tanninlösung muss stark verdünnt sein: 5 g Seide nehmen ungefähr 0,1 g Tannin (aus 100 g Wasser) auf. Die Bestimmung des Tannins kann dann nach folgenden Methoden ausgeführt werden: 1) Durch directe Wägung, indem man das Gewicht der Seide vor und nach der Einwirkung der Tanninlösung bestimmt: Differenz = Tannin. 2) durch Differenzbestimmung, indem man den Verdampfungsrückstand der Tanninlösung vor und nach der Einwirkung auf die Seide nach dem Trocknen bei 110° C. zur Wägung bringt, 3) durch Titration der Tanninlösung vor und nach der Einwirkung auf die Seide mittelst Kaliumpermanganatlösung und Differenzbestimmung (1 cc Kaliumpermanganatlösung mit 3,164 g $K_2Mn_2O_8$ im Liter = 0,004155 Tannin). Das unter 1) angegebene Verfahren ist ziemlich umständlich und giebt ungenaue Resultate, das zweite hingegen ist sehr einfach, rasch ausführbar und für die Praxis hinreichend genau; die dritte Methode endlich giebt die exactesten Resultate. Durch die Farbe, welche die Seide bei der Behandlung mit Tanninlösung annimmt, lässt sich gleichzeitig das Färbevermögen des Tannins abschätzen, ein Umstand, der bei der Anwendung von Tannin für Zwecke der Färberei und Gerberei von Nutzen sein kann.

Ermittlung von Pyrogallol in Tannin. Zur Prüfung von Gallussäure bezw. Tannin auf Pyrogallol, welches sich durch oxydirende Einflüsse aus ersteren bilden kann, ist nach E. Harnack[1]) die Trennung derselben durch Behandlung mit kochendem Benzin zu empfehlen. Pyrogallol löst sich darin, Tannin bezw. Gallussäure nicht. Alle sonst üblichen unterscheidenden Reactionen geben, wenn es sich nur um kleine Mengen handelt, kein sicheres Resultat.

Darstellung eines Condensationsproductes aus Tannin und Chloral. Wenn man Chloralhydrat und Tannin in Gegenwart starker Säure bei gelinder Wärme zusammenbringt, so findet eine Condensation statt. Das Reactionsproduct bildet ein graubraunes, amorphes, feines Pulver, das sich in kaltem Wasser schlecht, in warmem leichter löst und aus den warmen Lösungen beim Erkalten wieder amorph ausfällt. Die wässerige Lösung giebt auf Zusatz von Eisenchlorid eine olivengrüne Färbung, während sie durch Cyankali nicht verändert wird. In Alkohol ist der Körper löslich, dagegen unlöslich in Aether, Chloroform, Benzol und Essigäther. Das Product hat sich als ein werthvolles Mittel für die dermatologische Praxis erwiesen. D. R.-P. 98273. Farbenfabrik vorm. Friedr. Bayer & Co., Elberfeld.

Darstellung von Condensationsproducten aus Gerbsäuren und Urotropin. D. R.-P. No. 95186 von K. Hock in Aschaffenburg.

---

1) Ztschr. f. phys. Chemie XXIX, 1.

Versetzt man eine wässrige Lösung von Hexamethylentetramin (Urotropin) mit einer wässrigen Tanninlösung, so erhält man eine weisse Fällung, die je nach den angewendeten Mengenverhältnissen auf 1 Mol. Hexamethylentetramin 3—6 Mol. Tannin enthält. An Stelle von reinem Hexamethylentetramin können auch die dasselbe bildenden Componenten Formaldehyd und Ammoniak und an Stelle des Tannins sämmtliche Auszüge aus gerbsäurehaltigen Materialien, wie Ratanhia, Catechu, Eichenrinde, Quebracho u. s. w., verwendet werden. Sämmtliche Fällungen sind in viel Wasser löslich, ebenso in Alkohol, ferner leicht schmelzbar und besitzen einen adstringirenden Geschmack. Sie verlieren aber diese für eine Anwendung in der Medicin unvortheilhaften Eigenschaften, wenn man sie für sich oder bei Gegenwart indifferenter Lösungsmittel (z. B. Glycerin) höheren Temperaturen (100—110°) aussetzt. Die neuen Verbindungen sollen als Darmadstringentia Verwendung finden.

Darstellung von Tannon. 1,4 kg Hexamethylentetramin werden in 20 l Wasser gelöst und dazu unter Rühren eine Lösung von 3,2 kg Tannin in 20 l Wasser kalt einfliessen gelassen. Der entstandene Niederschlag wird scharf abgepresst, zerkleinert und langsam auf 100° erhitzt. Die Masse wird zuerst dünnflüssig, dann immer zäher, bis sie zuletzt zu einem harten Klumpen erstarrt. Das gleiche Resultat erhält man, wenn man das Product mit Glycerin oder Wasser längere Zeit kocht.[1])

Mono- und Diwismutoxyjodidlacke des Tannins oder irgend einer anderen Gerbsäure oder eines Condensationsproductes von Formaldehyd mit Tannin werden dargestellt, indem man 1 bezw. 2 Moleküle eines Wismuthsalzes, wie z. B. Wismuthnitrat, in Reaction bringt mit 1 bezw. 2 Molekülen eines Jodids, wie Kaliumjodid, und 1 Molekül Tannin oder irgend einer anderen Gerbsäure oder eines Condensationsproductes von Formaldehyd mit Tannin. Die erhaltenen Verbindungen sind als Pulver oder in Salben für Wunden verwendbar. Engl. Pat. 17409. Ges. f. chem. Industrie, Basel.[3])

Ueber das Plobaphen der Traube. Nach Untersuchungen von A. Girard und Lindet[2]) ist das in der Traube enthaltene Phlobaphen mit dem von Etti aus Eichenrinde isolirten und als Anhydrid des Tannins aufgefassten Phlobaphen gleichartig. Es wird gewonnen durch Behandlung der Kämme oder Kerne mit Aether von 35° C., Verdunsten des Aethers im luftleeren Raume über Calciumchlorid und Fällung des rückständigen Sirups mit Wasser. Das ausgeschiedene Plobaphen wird auf einer porösen Thonplatte in der Luftleere über Schwefelsäure getrocknet und erscheint dann als ein braunes, in kaltem Wasser wenig, in heissem Wasser leicht lösliches Pulver, welches ebenfalls mit Alkohol, Aether und Alkalien Lösungen bildet, aus denen es durch Säuren

1) Chem. Ind. 1898, S. 58. 2) Durch Chem.-Ztg. 1898, S. 1052.
3) Chem.-Ztg. 1898, Rep. 196.

wieder gefällt wird. Es giebt mit Eisensalzen eine grüne Färbung, fällt Albumin und Leim und liefert bei der Kalischmelze Protocatechusäure. Die chemische Zusammensetzung entspricht der Formel: $C_{34}H_{30}O_{17}$. Die Verff. stellten überdies fest, dass die Summe des Tannin- und Phlobaphengehaltes in den Kämmen häufig eine gleichbleibende ist, indem einer Abnahme des Tannins eine Zunahme des Phlobaphengehaltes entspricht und umgekehrt.

Darstellung des Dimethläthylcarbinolesters der Opiansäure. Der Dimethyläthylcarbinolester der Opiansäure entsteht beim Kochen der Componenten am Rückflusskühler. Giesst man dann die Flüssigkeit in verdünnte Sodalösung, so scheidet sich ein weisser Körper aus, der, aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmelpunkt 81° zeigt. Die Verbindung ist in Aether und Alkohol löslich, leicht löslich in Benzol, Chloroform, Aceton unlöslich in Wasser; sie krystallisirt aus siedendem Ligroin in tafelförmigen Krystallen und zersetzt sich beim Kochen mit Wasser. Im Körper zerfällt das Präparat in seine Componenten. Es soll als Hypnotikum Anwendung finden. D. R.-P. 97560. C. Goldschmidt, Frankfurt a. M.

Zimmtsäuremetakresolester. 25 kg m-Kresol und 35 kg Zimmtsäure werden in der drei bis fünffachen Menge eines geeigneten indifferenten Lösungsmittels, z. B. Toluol, gelöst und 20 bis 25 kg Phosphoroxychlorid zugesetzt. Man erwärmt das Gemenge am Rückflusskühler auf etwa 110 bis 120°, bis keine Salzsäure mehr entweicht. Nach dem Erkalten scheidet sich aus der Lösung eine harzige, rothgefärbte Masse ab, von welcher abgegossen wird. Nach dem Abtreiben des Lösungsmittels bleibt ein schwach gefärbtes Oel zurück, welches zu drüsenförmigen Krystallen erstarrt. Die Krystalle lassen sich durch Umkrystallisiren in Alkohol reinigen und schmelzen dann bei 65°. Sie sind unlöslich in Wasser, löslich in Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig und heissem Alkohol. Dasselbe Cinnamyl-m-Kresol wird erhalten, wenn statt der freien Säure deren Chlorid oder Anhydrid verwendet, oder wenn man das Phosphoroxychlorid durch andere Condensationsmittel ersetzt. Die Zimmtsäureester der Carbolsäure des o- oder p-Kresols und des Guajacols sind zu therapeutischen Zwecken untauglich, da sie starke locale Entzündungen hervorrufen. Das Zimmtsäure-m-Kresol ist dagegen ungiftig, erzeugt selbst auf offenen Wunden keine Entzündungen und lässt sich in Form dünner Aufschwemmungen in die Blutbahn des Menschen einführen. Hauptsächlich soll das neue Präparat bei der Behandlung der chirurgischen Tuberkulose Verwendung finden. D. R.-P. No. 99567.[1])

II. Verbindungen mit zwei Benzolkernen.

Die *Gewinnung von Homologen des Naphtalins aus Erdöl* ist

1) Durch Ztschr. f. angew. Chem. 1898, S. 1038.

Gustav Tammann in Dorpat geschützt worden (D. R.-P. 95579). Das Erdöl oder Destillationsproducte verschiedener bituminöser Stoffe (mit Ausnahme des Steinkohlentheers) werden bis zur Erschöpfung mit rauchender Schwefelsäure geschüttelt und die entstandenen Sulfosäuren einem Strom von überhitztem Wasserdampf ausgesetzt, worauf das übergegangene Kohlenwasserstoffgemisch, welches das Naphthalin und dessen Homologen enthält, nach Reinigung mittelst der bekannten Pikrinsäuremethode durch fractionirtes Destilliren in die einzelnen Bestandtheile zerlegt wird. Eine Reinigung kann auch schon durch Krystallisation der Kalksalze der Sulfosäuren erzielt werden. Neben dem Naphtalin und dem bereits bekannten α- und β-Methylnaphthalin werden noch ein Dimethyl-, Trimethyl- und ein Tetramethylnaphtalin abgeschieden, die bis jetzt noch nicht bekannt sind.

Zur Unterscheidung von α- und β-Naphthol lässt sich das von Welmans zur Prüfung des Vanillins herangezogene Verhalten dieser Körper zu saurer Vanillinlösung jedenfalls auch gebrauchen. (Vgl. d. Ber. S. 363.)

Die Oxymethylantrachinone und ihre Bedeutung für organische Abführmittel betitelt sich eine grössere Arbeit von Tschirch[1]). Verf. geht aus von der Borntraeger'schen Aloetinreaction, welche bekanntlich darin besteht, dass Ausschüttelungen von Aloe und manchen anderen Stoffen mit Aether oder Benzin auf Zusatz von Ammoniak roth werden. Tschirch hat nun erkannt, dass der Körper, welcher die Reaction bei Aloe bedingt, ein Emodin, d. h. ein Trioxymethylantrachinon ist, dem die Formel $C_{15}H_{10}O_5$ zukommt. Er bildet, nach der vom Verf. mitgetheilten Vorschrift dargestellt, orangerothe Nadeln, deren Spectrum auf einer der Arbeit beigegebenen Tafel dargestellt ist. Der Schmelzpunkt lag bei 216° C. Das Emodin ist nur in den Sorten vorhanden, welche Barbaloin oder einen verwandten Körper (Socaloin) enthalten, nicht aber in denen, welche Nataloin (Natalaloe) führen. Nur die Kap-Aloe, welche weder Barbaloin, Nataloin noch Socaloin führt, enthält reichlich Emodin, obwohl sie die Klunge'sche Cupraloinreaction nicht giebt. Um Barbaloin von Emodin zu befreien, extrahirt man das trockene Präparat mit Aether, welcher alles Emodin löst und alles Aloin ungelöst lässt. Die Borntraeger'sche Reaction in der von Tschirch angegebenen Weise kommt aber nicht allein dem Emodin zu. Man erhält sie auch mit Chrysophansäure, mit Morindon und mit Aloexanthin, alles Körper, welche Oxymethylantrachinone sind. Chrysophansäure ist ein Di-, Emodin und Morindon sind Tri-, Aloexanthin ist ein Tetraoxymethylanthrachinon. Die Borntraeger'sche Reaction gelingt aber auch mit allen den Substanzen, welche im Stande sind, leicht einen dieser Körper abzuspalten, so mit Frangulin (spaltbar in Emodin und Rhamnose), mit Chrysophan, Chrysarobin und sogar mit emodinfreiem Barbaloin, wenn man im letzteern Falle

---

1) Ber. d. d. pharm. Ges. 1898, Heft 6.

concentrirtes Ammon anwendet. Man kann nach allem die Borntraeger'sche Reaction Oxymethylanthrachinon-Reaction nennen; sie ist eine Gruppenreaction, wie die der Gerbstoffe mit Eisen. Von den Drogen, welche Verf. als die Reaction gebend anführt, seien hervorgehoben: Viele Aloesorten, Rhabarbersorten, Rumex-Wurzeln, Cort. Frangulae, Cort. Cascarae sagradae, Cort. Rhamni catharticae, Fructus Rhamni catharticae, Fol. Sennae, Morinda-Holz und -Rinde, Parmelia parietina. Diese Drogen besitzen noch eine andere auffallende Eigenschaft. Erschöpft man beispielsweise die von Harz und Barbaloin befreite Lauge des Aloeauszuges durch Aether völlig vom Emodin und kocht sie dann mit verdünnter Schwefelsäure, so tritt von neuem Emodin auf. Es muss also neben Aloin und Emodin ein Körper vorhanden sein, der bei der Hydrolyse mit Schwefelsäure Emodin resp. ein Oxymethylantrachinon abspaltet. Das gleiche Verhalten zeigen Frangula, Rhabarber und Senna. Der Verf. bespricht nun die in Frage kommenden abführenden Oxymethylanthrachinone nach ihrem Vorkommen, so das Emodin der Aloe, des Rhabarbers, der Frangularinde, der Sagradarinde etc., das Oxymethylanthrachinon der Baccae spinae cervinae, der Cortex Rhamni catharticae, das Morindon der Morinda-Arten, die Chrysophansäure des Rhabarbers, der Rumex-Arten, der Sennesblätter. Ob alle diese Emodine und Chrysophansäuren wirklich identisch sind, hält Tschirch noch nicht für sicher erwiesen. In den Spektren haben sich jedenfalls Differenzen gezeigt. Als vierter der die obige Reaction gebenden Farbstoffe wird das Aloexanthin besprochen. Auch das Barbaloin zeigt Beziehungen zu den Oxymethylanthrachinonen, so die erwähnte Bildung von Tetraoxymethylanthrachinon; aber auch Emodin, also ein Trioxymethylanthrachinon, kann man aus dem Barbaloin darstellen; ferner entsteht bei der Oxydation des Aloins mit Salpetersäure u. a. Chrysaminsäure, welche ein Nitroproduct eines Dioxyanthrachinons ist. Die Zinkstaubdestillation des Barbaloins liefert u. a. Methylanthracen. Es lässt sich endlich ein Tri- und ein Hexaacetylaloin darstellen. Um die Constitution des Barbaloins zu ermitteln, stellte Tschirch sich dasselbe zunächst in reinem Zustande dar. Er erhielt es emodinfrei als schwach gelblich gefärbtes Krystallpulver mit 3 Mol. Krystallwasser; es entsprach der Groenwald'schen Formel $C_{16}H_{16}O_7$, war in Wasser, Alkohol, Aceton, Phenol und Schwefelsäure mit gelber, in Alkohol mit brauner Farbe lüslich, in Benzol, Aether, Petroläther und Chloroform unlöslich. In alkalischer Lösung ist es gelb, in salzsaurer roth, verhält sich in dieser Hinsicht also umgekehrt wie Emodin. Der Schmelzpunkt des wasserfreien Salzes liegt bei 147°. Bei der Hydrolyse mit verdünnter Schwefelsäure wie mit Natriumcarbonat spaltet sich das Aloin bei 130° und 50 Atm. Druck unter Abscheidung eines schwarzen Körpers, den Verf. Alonigrin nennt, von der Formel $C_{22}H_{18}O_8$. Von anderen Aloinen existiren nach Sichtung der Litteratur nur noch: Socaloin (aus Zanzibaraloe) der Formel $C_{34}H_{38}O_{15}$ und Nataloin der Formel $C_{36}H_{40}O_{15}$. Das

Capaloinist noch nicht in reiner Form isolirt. Die Beziehungen der Aloine untereinander werden vom Verf. eingehend besprochen. Des weiteren hat Verf. nachgewiesen, dass auch in den vom Aloin resp. vom Emodin befreiten Laugen esterartige Verbindungen enthalten sind, die beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Oxymethylanthrachinone abspalten. Das Vorkommen dieser Körper in den wichtigsten Abführmitteln legt die Frage nahe, ob es die Oxymethylanthrachinone sind, welche die abführende Wirkung der genannten Drogen direct bedingen. Es liegen hierüber nur wenige Beobachtungen vor, aus denen aber hervorgeht, dass Barbaloin, Socaloin und Capaloin abführend wirken, während das Natalin, welches, wie erwähnt, keine Oxymethylanthrachinone abspaltet, wirkungslos ist. Die Wirkung des Aloe-Emodins hat Verf. als eine drastische festgestellt. Nach allem kommt Tschirch zu der Ansicht, dass es in der fraglichen Gruppe von Abführmitteln überhaupt nur oder doch vorwiegend die Oxymethylantrachinone sind, die die abführende Wirkung bedingen, und zwar sowohl die schon fertig gebildeten, als auch besonders die sich im Darm allmälig abspaltenden. Da die Nataloin führenden Aloesorten weder Oxymethylanthrachinone besitzen, noch solche abspalten, das Nataloin daher auch keine abführende Wirkung hat, so sind die Natal-Aloesorten aus dem Arzneischatze zu streichen. Da Alkalien sowohl die Oxydation des Aloins zu Aloe-Emodin befördern, wie die Hydrolyse der Glykoside einleiten, so sollten die Abführmittel dieser Gruppe mit Alkalien verabreicht werden. Ferner scheinen Arzneiformen angezeigt, die den Magen passiren, ohne gelöst zu werden, wie Pillen. Mit den Emodinen sollten Versuche gemacht werden, ebenso mit den isolirten Glycosiden, obgleich der Verf. im Allgemeinen nicht für die Verwendung der sogenannten „wirksamen Substanzen" an Stelle der Drogen ist. Die Arbeit schliesst mit einem Ausblick auf den Zusammenhang zwischen chemischer Constitution und Wirkung der Oxymethylanthrachinone.

Versuch einer Theorie der organischen Abführmittel, welche Oxymethylanthrachinone enthalten. Von A. Tschirch.[1])

3. Heterocyklische Verbindungen.

Ueber α-Acetylfurfuran und sein Vorkommen in Holztheer. Zur Isolirung dieses Furfuranderivates benutzte L. Bouveault[2]) ein bei 150—200° siedendes Leichtöl aus dem Elsass, wo man vorwiegend Buchen- und Eichenholz zur Destillation verwendet. Dieses Oel wurde mit 10%iger Natronlauge von Phenolen befreit. dann mit verdünnter Salzsäure gewaschen und schliesslich bei 10 mm Druck destillirt. Von den beiden Fractionen (50—60°

1) Apoth.-Ztg. 1898, 447.
2) Compt. rend. 125, 1184.

und 60—70°), die hierbei erhalten wurden, diente die letztere zur weiteren Verarbeitung. Dieser bei 60—70° siedende Antheil wurde mit überschüssigem Hydroxylamin behandelt und lieferte ein Oximgemisch, das bei 10 mm Druck zwischen 105 und 115° überging und somit leicht von dem nicht in Reaction getretenen Producte sich trennen lässt. Ueberlässt man das Oxim längere Zeit sich selbst, so scheidet es Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisiren aus Aether bei 127—128° schmelzen und als das Oxim eines ungesättigten cyklischen Ketons, des Methylcyklopentenons, C_6H_8O erkannt wurden. Der flüssige Antheil des Oximgemisches lieferte beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid ein bei 135° unter 10 mm Druck destillirendes Acetat. Das Acetat sondert sich bald in Krystallen ab, die nach dem Umkrystallisiren aus Aether, Nadeln vom Schmelzpunkt 96° bilden. Das Acetat entspricht der Formel $C_8H_9NO_3$, das ihm zugehörige Oxim der Formel $C_6H_7NO_2$. Das Oxim erhält man leicht aus dem Acetat mit alkoholischem Kali, es siedet bei 10 mm Druck bei 110—111°, krystallisirt beim Abkühlen. Durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt, bildet es grosse prismatische Krystalle. Schmelzpunkt 104°. Aus dem Oxim, das man aus dem oben erwähnten Oximgemisch leicht in grosser Menge erhalten kann, lässt sich durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (25%) das zugehörige Keton erhalten. Dasselbe siedet bei 10 mm bei 67°, wird fest und bildet weisse Krystalle (Schmelpunkt 29,5°), bleibt allerdings häufig lange überschmolzen. Es entspricht der Formel $C_6H_6O_2$, erinnert in seinem Geruch an das Acetophenon und ist als ein Acetylfurfuran $C_4H_3O.COCH_3$ anzusehen, was durch eine directe Synthese bewiesen werden konnte.

Darstellung eines Condensationsproductes aus p-Phenetidin und Furfurol. D. R.-P. No. 96658 von Chemische Fabrik Pferse-Augsburg, von Rad in Augsburg. p. Phenetidin und Furfurol werden im molekularen Verhältniss zusammen auf 100—110° erhitzt, wobei eine Condensation gemäss folgender Gleichung stattfindet:

$$C_6H_4\langle{}^{OC_2H_5}_{NH_2} + OHC.C_4H_3O = H_2O + C_6H_4\langle{}^{OC_2H_5}_{N:CH.C_4H_3O}.$$

Das Condensationsproduct ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Alkohol, Ligroïn, Benzol. Aus Aether krystallisrit es in grossen, tafelförmigen, weingelben Krystallen, die bei 72—73° schmelzen. Beim Kochen mit Wasser und verdünnten Alkalien wird es nicht zersetzt, dagegen durch verdünnte Säure in die Komponenten gespalten. Es addirt leicht Brom und Jod. Das neue Product soll werthvolle temperaturherabsetzende und schmerzlindernde Eigenschaften besitzen, ohne zugleich giftig zu sein.

Bemerkungen über Lysidin. Von G. Candussio.[1]) Ueber die Eigenschaften dieses Heilmittels schreibt Verf. folgendes. Das Lysidin als Base zeigt in seinem chemischen Verhalten eine Aehn-

1) Chem.-Ztg. 1898, S. 738, vgl. Apoth.-Ztg 1894, S. 891 u. 911.

lichkeit mit den ätzenden Alkalien, hauptsächlich mit Ammoniak. Eisen-, Zink-, Blei-, Kupfer- und Kobaltsalze werden durch Lysidin unter Bildung der entsprechenden Hydrate gefällt; chromsaures Kalium und Magisterium Bismuthi werden weder in der Kälte, noch in der Wärme reducirt. Aus den Magnesium- und Aluminiumsalzen werden die Hydrate nicht gefällt. Mit Sublimat giebt es einen Niederschlag, welcher im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich ist. Durch letztere Reaction, sowie u. a. auch durch die nichteintretende Fällung mit Weinsäure unterscheidet es sich vom Ammoniak, mit dem es die Eigenschaft gemein hat, Kalomel zu schwärzen. Eine gesättigte wässerige Lösung von schwefelsaurem Chinin wird von Lysidin gefällt, der Niederschlag löst sich, wenn Lysidin im Ueberschusse hinzugesetzt wird. Eine gesättigte wässerige Lösung von Chininsulfat oder β-Chinin mit etwas Chlorwasser oder Chlorgas versetzt, und hierauf tropfenweise mit einer 2 %igen Lysidinlösung behandelt, nimmt eine prachtvoll goldgelbe Färbung an, deren Entstehung durch einen Chlorüberschuss erschwert oder verhindert wird. Andere Chinaalkaloide, Codein, Cocain, Spartein, Coffein, Theobromin, Digitalin, Veratrin, Piperin, Kouissin, Strychnin, Aconitin, Agaricin, Santonin, Pikrotoxin, Atropin und Morphin gaben diese Reaction nicht. Die durch Zusatz von Chlor gelb gefärbte Morphinlösung nimmt auf Zusatz von Lysidin eine braune, durch Versetzen mit Ammoniak die bekannte rothe Färbung an. Wird Jodwasser mit einer verdünnten Lysidinlösung bis zum Verschwinden der gelben Farbe versetzt, so entsteht wahrscheinlich ein unterjodigsaures Salz, und das Jod ist in der Lösung nicht mehr durch Stärke nachweisbar. Die Verbindung ist jedoch eine sehr unbeständige, sie wird durch die schwächeren Säuren, wie Benzoesäure und Borsäure, unter Freiwerden von Jod zersetzt. Diese Zersetzung wird sogar durch die aus den Lösungen der doppeltkohlensauren Alkalien spontan entwickelte Kohlensäure zu Stande gebracht. Eine verdünnte, wässerige, mit Jodwasser gesättigte Lysidinlösung nimmt auf Zusatz von Gerbsäure zunächst eine rothe, dann eine grüne, dagegen auf Zusatz von Gallussäure zunächst eine rothe, dann eine gelbe Färbung an. Eine ähnliche Färbung geben bekanntlich auch die ätzenden Alkalien und Ammoniak. Bezüglich der harnsäurelösenden Eigenschaften ist zu erwähnen, dass das Lysidin, ähnlich wie die Aetzalkalien, eine grosse Menge Harnsäure aufzulösen vermag. 5000 Theile einer 2,5 %igen Lysidinlösung lösen 1 Theil Harnsäure, während von einer ebenso starken Chlorlithiumlösung 4500 Theile ausreichend sind. Von der Vermuthung ausgehend, dass ein Theil des in den Organismus übergeführten Lysidins, nachdem es mit Kohlensäure beladen wurde, mit zur Alkalescenz des Blutes beitrage, hat Verf. die Löslichkeit der Harnsäure in einer Lysidinlösung und in einer Lösung von kohlensaurem Lithium, nachdem beide reichlich mit Kohlensäure versetzt worden waren, untersucht. Auch dieser Versuch fiel zu Gunsten des Lithiumsalzes aus, indem zur Lösung von 1 g Harnsäure nur 200 Theile einer

1,25 %igen Lithiumlösung ausreichten, während von einer ebenso starken Lysidinlösung 250 Theile erforderlich waren. — Verf. erwähnt schliesslich noch, dass die im Handel vorkommenden 50 %igen Lysidinlösungen in Flaschen mit Glasstopfen aufzubewahren und abzugeben sind, da die gerbsauren Bestandtheile der Korkstopfen vom Lysidin gelöst werden unter Braunfärbung der letzteren.

Darstellung von Piperazin. D. R.-P. 98031 von Chemische Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) in Berlin N. In früheren Patenten der Firma war gezeigt worden, dass man Piperazin durch Spaltung von Dinitrosodiphenylpiperazin bezw. Dinaphthylpiperazin mittelst Alkalien oder Säuren erhalten kann. In weiterer Ausbildung dieses Verfahrens wurde nun gefunden, dass auch Dibenzylpiperazin bei der hydrolytischen Spaltung Piperazin in guter Ausbeute ergiebt. Erhitzt man z. B. Dibenzylpiperazin mit verdünnter Salzsäure im Autoklaven auf etwa 200°, so entsteht salzsaures Piperazin neben Benzylchlorid bezw. Benzylalkohol. Das Dibenzylpiperazin (Schmelzpunkt 90—91°) kann man in der Weise gewinnen, dass man 2 Mol. Benzaldehyd auf 1 Mol. Aethylendiamin einwirken lässt, das erhaltene Dibenzylidenäthylendiamin

$$\begin{array}{l} CH_2 . N : CHC_6H_5 \\ | \\ CH_2 . N : CHC_6H_5 \end{array}$$

zu Dibenzyläthylendiamin

$$\begin{array}{l} CH_2 . NH . CH_2C_6H_5 \\ | \\ CH_2 . NH . CH_2C_6H_5 \end{array}$$

reducirt und dieses mit Aethylenbromid unter Zusatz von Natriumcarbonat auf 130—140° erhitzt.

Darstellung von Piperazinderivaten. Saure Salze des Piperazins und gewisser zweibasischer Säuren, z. B. Oxal- und Weinsäure und von Citronensäure werden dargestellt, indem man eine wässerige Lösung von 1 Mol. der Base zu 2 Mol. der Säure hinzufügt. Die Salze haben zwei freie Carboxylgruppen, deren Wasserstoff durch Lithium ersetzt werden kann. So kann Lithiumcarbonat zugesetzt werden, um ein Doppelsalz von Piperazin und Lithium zu bilden. (Engl. Pat. 18981.)[1]

Piperazinsalicylat. Das Präparat wird dargestellt, indem man concentrirte siedende, wässerige, alkoholische oder ätherische Lösungen von Piperazin und Salicylsäure im Verhältnisse von 1 Mol. des des ersteren zu 2 Molekülen des letzteren mischt. Oder die beiden Verbindungen werden zusammen geschmolzen, das Product wird aufgelöst und umkrystallisirt. Das Salz ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether und schmilzt bei 215—218° C. unter Zersetzung. Engl. Pat. P. Monnet et Cartier, Lyon.[2]

Ueber aromatische Diurethane des Piperazins. Durch Ein-

1) Chem. Ztg. 1898, S. 68. 2) Chem. Ztg. 1898, S. 324.

wirkung von Piperazin auf Kohlensäureester der Phenole haben P. Cazeneuve und Moreau[1]) verschiedene aromatische Diurethane erhalten. Die Reaction erfolgt sehr schlecht, wenn man beide Producte direct aufeinander einwirken lässt, vollzieht sich aber sehr glatt in alkoholischer Lösung.

Phenolpiperazindiurethan. Wird beim Erhitzen (24 Stunden) von Piperazin und Phenolkohlensäureester in alkoholischer Lösung erhalten. Beim Erkalten scheidet sich das Product in prismatischen Krystallen ab. Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether und heissem Benzol, wenig löslich in Alkohol und Chloroform. Schmelzpunkt 177—178°. Es entspricht der Formel

$$\begin{array}{ccc} & N\left\langle\begin{array}{c}C_2H_4\\C_2H_4\end{array}\right\rangle N & \\ CO\diagup & & \diagdown CO \\ \diagdown OC_6H_5 & & C_6H_5O\diagup \end{array}$$

Guajacolpiperazindiurethan, $(CH_3O)\ C_6H_4O\,.\,CO\,(N\,.\,C_4H_8N)\,.\,CO\,.\,OC_6H_4.(OCH_3)$. Tafeln. Schmelzpunkt 181°. Löslichkeitsverhältnisse analog dem Phenolderivat.

α (β) *Naphtholpiperazindiurethan,* $C_{10}H_7O\,.\,CO(N\,.\,C_4H_8N)\,.\,CO\,.\,OC_{10}H_7$. Beide Derivate bilden kleine weisse Krystalle, sehr schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, Aether, löslich in Chloroform, Benzol und Nitrobenzol. Das (α) Product schmilzt bei 190—191°, das (β) Product bei 220°.

Darstellung von Morpholinen aus Dioxäthylaminen. D. R.-P. No. 95854 von L. Knorr in Jena. Die Dioxäthylamine können durch directe Wasserentziehung in ihre Anhydride, die Morpholine, verwandelt werden, wenn man sie mit geeigneten Condensationsmitteln, wie z. B. Phosphorsäure, Phosphorpentoxyd, Essigsäureanhydrid, am besten aber mit mässig verdünnter Schwefelsäure (etwa 70 %ig) auf Temperaturen zwischen 100 und 200° erhitzt. Die Morpholine werden nach der neuen Methode reiner und mit besserer Ausbeute gewonnen, als nach dem von dem Erfinder früher angegebenen Verfahren (Ber. d. D. Chem. Ges. XXII, 2083). Auch die Stammsubstanz der Morpholine, das Morpholin selbst

$$\begin{array}{ccc} & O & \\ CH_2\diagup & & \diagdown CH_2 \\ | & & | \\ CH_2\diagdown & & \diagup CH_2 \\ & NH & \end{array}$$

kann nach der neuen Methode aus Dioxäthylamin erhalten werden; es siedet constant bei 128° (unkorrigirt) und besitzt einen charakteristischen, an Aethylendiamin und Piperidin erinnernden Geruch.

1) Compt. rend. 125, 1182.

Darstellung eines Methylphenmorpholins. o-Nitrophenolalkali wird mit gleicher Gewichtsmenge Chloraceton in Gegenwart eines indifferenten Verdünnungsmittels (Aceton) oder auch ohne ein solches im geschlossenen Gefässe 1—2 Stunden auf etwa 100° erwärmt; es entsteht o-Nitrophenaceton, welches bei 69° schmilzt und in heissem Wasser, in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich ist. Wird diese Verbindung reducirt, so gelangt man zum

O—CH_2

Methylphenmorpholin einer Verbindung, die

NH-CH (CH_3),

wegen ihrer narkotischen Wirkung werthvoll ist. Die Base ist ein farbloses, stark lichtbrechendes Oel, das unter dem Drucke von 24 mm bei 150—152° siedet. Das salzsaure Salz bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche, grosse Krystalle. Die Acetylverbindung der Base bildet, aus Alkohol krystallisirt, derbe Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 87° liegt. D. R.-P. 97242, Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M.[1])

Pharmacologie und Toxicologie der Pyrazolderivate. Von Georg Cohn.[2])

Antipyrin lässt sich, wie Friedrich Stolz in Höchst a. M. gefunden hat (D. R.-P. 95643), auch gewinnen, wenn man das von Knorr beschriebene 1-Phenyl-3-methyl-5-methoxypyrazol für sich auf ca. 250° erhitzt. Es wandert hierbei die Methylgruppe vom Sauerstoff an den Stickstoff. Ebenso verhält sich die analoge Aethoxyverbindung (D. R.-P. 72824), indem sie beim Erhitzen in das 1-Phenyl-2-äthyl-3-methyl-5-pyrazolon vom Schmelzpunkt 72° übergeht.

Reaction zwischen Jod und Antipyrin. Anwendung zur Bestimmung des Antipyrins bezw. des Jods. Wenn man eine wässerige Lösung von Jodjodkalium auf Antipyrin einwirken lässt, so wird von letzterem nur eine sehr geringe Menge Jod aufgenommen. J. Bougault[3]) zeigt nun, dass Antipyrin und Jod in alkoholischer Lösung bei Anwesenheit von Sublimat ganz anders aufeinander reagiren und zwar entspricht die von 1 Mol. Antipyrin aufgenommene Jodmenge gleichfalls genau einem Moleküle, die Menge des bei der Reaction zur Verwendung kommenden Sublimates spielt keine Rolle. 1 g Antipyrin entspricht mithin 1,351 g Jod. Zur Bestimmung des Antipyrins verwendet Verf. folgende Lösungen: 1) eine Jodlösung, die 1,351 g Jod in 100 cc Alkohol von 95° enthält, 2) eine Quecksilberchloridlösung, die 2,5 g Salz in 100 cc Alkohol enthält und 3) eine Antipyrinlösung (1 g in 100 cc Alkohol). Zur Ausführung der Bestimmungen wird die mit dem gleichen Volumen Quecksilberchloridlösung versetzte Antipyrinlösung so lange tropfenweise mit der in einer Bürette befindlichen

1) Chem.-Ztg. 1898, S. 445. 2) Pharm. Centralh. 1898, 900, 923.
3) Journ. de Pharm. et de Chim. (6) 7, 161.

Jodlösung versetzt, bis eine von einem geringen Jodüberschuss herrührende schwache Gelbfärbung zu beobachten ist. War das angewandte Antipyrin rein, so war zu seiner Titration eine der angewandten Antipyrinlösung gleiche Anzahl von Cubiccentimetern Jodlösung nöthig. Selbstverständlich kann man auch umgekehrt das reine Antipyrin zu Jodbestimmungen verwenden, resp. zur Einstellung von Jodlösungen. Es hat vor dem Natriumthiosulfat den Vorzug, dass es leicht rein zu erhalten ist, und sich in Lösung nicht verändert.

Darstellung des Salipyrins. Die bekannte Verbindung des Antipyrins mit der Salicyl- oder Orthooxybenzoësäure von der Gesammtformel $C_{11}H_{12}N_2C_2H_6O_3$ vollzieht sich sehr einfach nach Maassgabe der Molekulargewichte und der Formel: Acid. salicyl. (138) + Antipyrin (188) = Salipyrin(326). Giuseppe Giusti[1]) machte hierbei folgende Beobachtung: Er löste 10 g Antipyrin in etwa 20 g Wasser unter sanfter Erwärmung in einer Porzellanschale und setzte unter Umrühren 7,34 g Salicylsäure zu. Nach und nach entstand eine klare ölähnliche Lösung, die sich später aber schleimig trübte. Am folgenden Morgen fand sich eine krystallinische, an der Oberfläche und am Grunde eine hornige, weissliche Masse. Er wiederholte die Operation, erhitzte länger als zuvor, goss die wässrige oben aufstehende Flüssigkeit vorsichtig von der schwereren öligen ab und überliess sie sich selbst. Erstere zeigte anderen Tages sehr kleine, durchscheinende, unter dem Mikroskop deutlich hexagonale Krystalle, die hornige Masse war oberseits von zahlreichen, eleganten, wie die Masse selbst röthlich gelben Krystallen besetzt. Um die Erscheinung aufzuklären, wiederholte er die Darstellung aber so, dass er zuerst das Antipyrin in wenig Wasser auf dem Dampfbade löste und dann die Salicylsäure zufügte; die entstehende ölige Flüssigkeit mischte er mit etwa 200 g warmem Wasser und brachte sie auf diese Art in Lösung. Anderen Tages hatte sich eine sehr voluminöse Masse ausgeschieden, bestehend aus sehr schönen durchscheinenden Krystallen. Aus der Mutterlauge schieden sich nach dem Abdampfen u. s. w. ebenfalls schöne Krystalle von Salipyrin aus. Es ist demnach nach Giusti die Verwendung grösserer Menge Lösungsmittel anzurathen. Diese Beobachtungen zeigen, dass die Anwendung von Wasser bei der Darstellung von Salipyrin am besten ganz zu vermeiden ist. Man schmilzt nach B. Fischer einfach 57,7 Th. Antipyrin mit 42,3 Th. Salicylsäure auf dem Dampfbade und lässt die sich bildende ölige Flüssigkeit erstarren. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man aus dieser Masse das Salipyrin dann in reinem Zustande.

Bestimmung von Antipyrin in Salipyrin. Zur Prüfung des Salipyrins auf den Gehalt an Antipyrin verwendet Jahoda[2]) einen besonderen Extractionsapparat. Nach Abscheidung des

1) Giornale chimice farmaceutic 1898, S. 675.
2) Ztschr. d. Oest. Ap.-Vereins 1897, 36. Pharm. Ztg. 1898, Abbldg.

Antipyrins aus der alkalischen Lösung säuert er letztere an, um unmittelbar darauf die Salicylsäure in gleicher Weise abzuscheiden.

α-Anilipyrin (Mono-phenyldimethylpyrazolon-Acetanilid). Gilbert und Yvon[1]) haben die Verbindung aus Antipyrin und Acetanilid[2]) in chemischer und therapeutischer Hinsicht weiter untersucht, sie unterscheiden jetzt ein α- und β-Anilipyrin, d. h. ein solches mit einem bezw. zwei Molekülen Antipyrin. Das α-Präparat wird durch vorsichtiges Zusammenschmelzen gleicher Moleküle seiner Componenten im Dampfbade erhalten; die flüssige Masse lässt man an einem kühlen Orte erkalten. Der Schmelzpunkt des Präparates ist bei 75° C. ein vollständiger, jedoch beobachtet man zwischen 50 und 55° bereits Erweichen und beginnende Verflüssigung (vergl. Hirsch-Schneider, Commentar, S. 126, Z. 17), Je 10 g α-Anilipyrin sind bei 15° C. löslich in 4 g Wasser, 4,2 g Alkohol (95%ig), 4,5 g Aether, 6,6 g Chloroform; auch löst es sich in Glycerin. Beim Abdampfen seiner wässerigen Lösung dissociirt das α-Anilipyrin sehr leicht.

β-Anilipyrin. Dasselbe ist weniger leicht löslich und dissociirbar und kann dargestellt werden, indem man 2 Mol. Antipyrin in der Wärme mit möglichst wenig Wasser oder Alkohol löst, dann 1 Mol. Acetanilid hinzufügt und abdampft; beim Erkalten erstarrt das Ganze allmählig zu einer krystallinischen Masse. Sehr leicht wird das β-Präparat von glänzend krystallinischem Aussehen auch durch Zusammenschmelzen der Bestandtheile erhalten, was dann im Sandbade geschehen muss. Es schmilzt, nachdem es zwischen 75 und 80° C. teigig geworden ist, bei 105°; der Schmelzpunkt liegt also immer noch unter dem der Komponenten. Je 10 g β-Anilipyrin lösen sich bei 15° in 2,3 g Wasser, 4 g Alkohol (95%), 80 g Aether, 6,6 g Chloroform, sowie in Glycerin leicht auf.

Euphthalmin. C. Harris[3]) theilt mit, dass jetzt zwei Salze des Euphthalmin (Phenylglykokyl-N-methyl-β-vinyl diacetonalkamin dargestellt werden: *Euphthalminum hydrochloricum* ($C_{17}H_{25}O_3N.HCl$). Dieses früher als zerfliessliches Salz erhaltene Präparat wird, da man jetzt mit grösseren Gewichtsmengen arbeitet, durch öfteres Umkrystallisiren als ein beständiges, krystallinisches Pulver gewonnen. 1 g des Salzes löst sich in etwa 2 cc siedenden absoluten Alkohols und aus dieser Lösung fällt es Aether in kugliger Form wieder aus. In Wasser ist das Salz leicht löslich, sein Schmelzpunkt liegt bei 138 bis 140° C.

Euphthalminum salicylicum ($C_{17}H_{25}O_3N . C_6H_4OHCOOH$) wird dargestellt durch Lösen gleicher molekularer Mengen von Euphthalamin und Salicylsäure in absolutem Aether und Umkrystallisiren aus absolutem Aetheralkohol. Das Salicylat, vom Schmelzpunkte 115 bis 116°, ist ebenfalls leicht in Wasser löslich.

Verbindungen des Urotropins mit anorganischen Säuren und

---

1) Les nouv. Remèd. 1898, 121. 2) D. Ber. 1897, 463.
3) Ber. d. d. chem. Ges. 1898, 665. Vgl. d Ber. 1897, S. 459.

Metallsalzen hat B. Grützner[1]) dargestellt. Es sind dies: Bromwasserstoffsaures Hexamethylenamin, feine weisse, in Wasser mit sauer Reaction sehr leicht lösliche Nadeln. Jodwasserstoffsaures Hexamethylenamin, durch Wasser sehr leicht zersetzlich. Arsensaures Hexamethylenamin, als seidenglänzender Niederschlag erhalten. Hexamethylenamin - Silbernitrat, ein Additionsproduct gleicher Moleküle der Componenten, ein mikrokrystallinischer Niederschlag, auch eine Verbindung von Silbernitrat mit salpetersaurem Hexamethylenamin wurde dargestellt. Hexamethylenamin-Quecksilberchlorid, ein weisser, in Wasser wenig löslicher Niederschlag, der je nach den Bedingungen der Darstellung ein oder zwei Moleküle Quecksilberchlorid enthält. Salzsaures Hexamethylenamin - Quecksilberchlorid ein voluminöser, seidenglänzender Niederschlag, in Wasser mit saurer Reaction löslich. Hexamethylenamin-Quecksilberjodid, ein in feinen, glänzenden Nadeln krystallisirendes weisses Salz. Hexamethylenamin-Quecksilbercyanid, ein weisses, krystallinisches Salz. Hexamethylenamin-Magnesiumchlorid, ein krystallinisches, in wässeriger Lösung schwach alkalisch reagirendes Pulver. Salzsaures Hexamethylenamin - Chlorzink, nadelförmige Kryställchen, in wässeriger Lösung sauer reagirend. Salzsaures Hexamethylenamin - Cadmiumchlorid, in monoklinen Prismen krystallisirendes Salz. Von allen diesen Verbindungen wird die Darstellung und Analyse mitgetheilt. Das Hexamethyenamin tritt überall als einsäurige Base auf.

4. *Aetherische Oele und Riechstoffe.*

Zusammenstellung und kritisch geordnete Bearbeitung der seit dem Jahre 1880 vorhandenen Litteratur über die Prüfung und Werthbestimmung ätherischer Oele. Von Günther Nothnagel[2]).

Können ätherische Oele nach ihrer chemischen Analyse beurtheilt werden? Wrenn[3]) hat diese Frage bei dem Lavendelöl und bei dem Citronenöl geprüft. Man hat ätherische Oele dadurch concentrirt, dass man sie von den Terpenen befreit hat Hierdurch hat man zwar die Menge des riechenden Bestandtheiles vermehrt, während zuweilen aber die Feinheit des Aromas verlieren kann. Verf. hat nun zunächst an den verschiedenen Handelsproben von Lavendelöl die Dichte, die Löslichkeit in Alkohol von 70°, das Drehungsvermögen und den Procentgehalt an Aether, berechnet auf Linalolacetat, ermittelt und gleichzeitig den Geruch der einzelnen Oele berücksichtigt. Es zeigt sich hierbei, dass Proben, die nach ihrer chemischen Analyse als vorzüglich anzusehen sind, hinsichtlich des Parfüms viel zu wünschen lassen können. Aehnlichen Verhältnissen begegnet man auch in der Praxis. So wurde z. B. eine französische Handelsprobe, die der Fabrikant als ein vorzügliches Material ansah, von Käufern verweigert, da sie er-

---

1) Archiv d. Pharm., Bd. 236, 1898, 370.
2) Apoth.-Ztg. 1898, 177 u. f. 3) Ann. de Pharm. 1897, 575.

klärten, nie eine Waare zu beziehen, deren Aethergehalt nicht mindestens 30 % betrüge, die Dichte des Oeles war ihnen gleichgiltig, sie erklärten das Oel als ein mit Spiköl vermischtes Product. Eine andere Probe, die von Pflanzen stammte, die auf den höchsten Punkt der Seealpen gesammelt waren, zeigte nun andererseits einen Aethergehalt von 32,5 %, zeigte aber einen scharfen und ranzigen Geruch. Eine weitere Probe, die aus einem Gemisch von zwei Jahre altem Mitcham-Oel und frischem französischem Oele bestand, zeigte einen niedrigen Aethergehalt, gab aber ein Oel, das sich in jeder Beziehung hinsichtlich seines Geruches zu Parfümeriezwecken eignet. Wenn in diesem letzteren Falle der Ursprung bekannt wäre und die chemische Analyse entscheidend sein sollte, so würde man es sicher für eine Mischung von französischem Lavendelöl mit Spiköl angesehen haben. Bei dem Citronenöl wurde die Dichte, das Drehungsvermögen, die unterhalb 172° übergehende Oelmenge und der Procentgehalt an Aldehyd festgestellt. Aus diesen Daten ergiebt sich z. B., dass man aus dem Procentgehalt an Citronellal im Citronenöl keinen Schluss auf die Reinheit ziehen kann, noch den Handelswerth danach ermessen kann. Indem Verf. noch Mischungen von Citronenöl mit Orangeöl bezw. Terpentinöl hinsichtlich der oben angeführten Punkte prüft, kommt er auch hier zu dem endgiltigen Schluss, dass die chemische Analyse kein Mittel allein ist, um ein Oel hinsichtlich seines Werthes beurtheilen zu können.

Zur Bestimmung des Erstarrungspunktes ätherischer Oele kann man nach Schimmel & Co.[1]) sehr gut den bekannten Beckmann'schen Apparat zur Molekulargewichtsbestimmung aus der Gefrierpunktserniedrigung benutzen. Besonders hierzu geeignet wird er durch einige kleinere Abänderungen, welche hauptsächlich in der Beseitigung der Korkverbindung bestehen, durch welche die Beobachtung des Thermometers beeinträchtigt wird. Ausserdem kann die seitliche Abzweigung des Gefrierrohres C, die beim Beckmann'schen Apparat zur Einführung der zu untersuchenden Substanz dient, fehlen. Zur Ausführung der Bestimmung füllt man bei Anis- und Sternanisöl das Batterieglas mit kaltem Wasser und Eisstücken, bei Fenchelöl aber mit einer aus Eis und Kochsalz hergestellten Kältemischung. Dann giesst man in das Gefrierrohr so viel von dem zu untersuchenden Oele, das es etwa 5 cc hoch steht und bringt das Thermometer, das an keiner Stelle die Wand berühren darf, in die Flüssigkeit. Während des Abkühlens ist das überkaltete Oel vor Erschütterungen, die ein vorzeitiges Erstarren hervorbringen würden, zu schützen. Ist das Thermometer etwa 10° unter den Erstarrungspunkt gesunken, so sucht man durch Reiben und Kratzen mit dem Thermometer an der Gefässwand die Krystallisation einzuleiten. Sollte das auf diese Weise nicht gelingen, so bringt man ein Kryställchen von erstarrtem Oel in die Flüssigkeit, worauf das Erstarren unter

1) Octoberbericht von Schimmel & Co., 1898.

starker Wärmeentwicklung vor sich geht. Das Festwerden beschleunigt man durch fortwährendes Rühren mit dem Thermometer, dessen Quecksilberfaden schnell steigt und endlich ein Maximum erreicht, das man den Erstarrungspunkt des Oeles nennt.

Duyk[1]) empfiehlt bei der *Untersuchung der ätherischen Oele* das Polarimeter in Verbindung mit anderen analytischen Methoden als ein werthvolles Hilfsmittel, dessen Anschaffung in der Apotheke jedoch nicht erzwungen werden soll. Er wünscht von den Pharmakopöe-Commissionen, dass sie für ätherische Oele polarimetrische Daten aufnehmen, wie dies besonders seitens der jüngst erschienenen britischen Pharmakapöe geschehen ist.

Die Maumené'sche Schwefelsäure-Erhitzungsprobe, wie sie von Duyk zur Prüfung der ätherischen Oele ausgearbeitet und angewendet wurde, liefert nach F. Dietze[2]) im Allgemeinen keine brauchbaren Kennzahlen. Die meisten von Dietze nachgeprüften ätherischen Oele ergaben zwischen 18 und 25° C. schwankende Werthe, die nur bei einigen Oelen, z. B. Bittermandel-, Zimmt-, Pfefferminz- und Thymianöl, niedriger ausfielen. Eine Verfälschung lässt sich demnach mit der Schwefelsäure-Erhitzungsprobe meistens nicht nachweisen; auch kann das Prüfungsergebniss durch gewisse Fehlerquellen der Probe beeinflusst werden.

Die Löslichkeitszahl ätherischer Oele (Solubility Value) nennt Dowzard[3]) eine Grösse, welche er insofern für wichtiger hält, als die bisher üblichen Angaben über die Löslichkeit von Oelen und dergl., als dieselbe gestattet, Vergleiche über die Löslichkeit verschiedener Oele anzustellen. Er stellt dieselbe auf folgende Weise fest: Genau 5 cc des Oeles werden mit genau 10 cc absolutem Alkohols (99 % = 0,799 spec. Gew.) gemischt und dann so lange destillirtes Wasser zugefügt, bis die Mischung trübe wird. Sehr leicht lösliche Oele zeigen hierbei meist erst eine Opalescenz, ehe die wirkliche Trübung eintritt. Die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter Wasser ergiebt dann, mit 100 multiplicirt, die sogen. Löslichkeitszahl der Oele. Dieselbe betrug für Anisöl 120—130, Bergamotteöl 235—255, Cajeputöl 450, Kümmelöl 250 bis 290, Nelkenöl 740—780, Lavendelöl engl. 520 bis 560, französ. 490—500, Pfefferminzöl engl. 360—460, amerikan. 200, Rosmarinöl 285—325, Thymianöl 290, Terpentinöl, amerikan. 50.

O. Wallach[4]) lieferte weitere Beiträge zur Kenntnis der *ätherischen Oele uud Terpene,* von denen nachstehendes wiedergegeben sein möge. Ein *synthetisches Pulegon* $C_{10}H_{16}O$ erhielt Wallach durch Condensation von Methylhexanon mit Aceton bei Gegenwart von Alkali. Es wird dabei 1 Molekül Wasser abgespalten: $C_7H_{12}O + C_3H_6O = C_{10}H_{16}O + H_2O$. Das so erhaltene Pulegon ist jedoch nicht identisch, sondern isomer mit natürlichem Pulegon. Dies Isopulegon siedet bei 214—215°, ist stark rechts-

---

1) Pharm. Centralbl. 1898, 59. 2) Südd. Apoth.-Ztg. 1898, 767.
3) Chem. and. Drugg. 1898, 749.
4) Liebigs Ann. Chem. 1898, 300, 259.

drehend und im Geruch vom natürlichem Pulegon kaum zu unterscheiden; im chemischen Verhalten weicht es von diesem jedoch in mehreren Punkten wesentlich ab. Einen *neuen Campher aus Pinen* erhielt Verf., indem Nitrosopinen $C_{10}H_{15}NO$ in Eisessig gelöst mit einem grossen Ueberschusse von Zinkstaub mehrere Stunden am Rückflusskühler erwärmt wurde. Dann wurde durch die vom überschüssigem Zinkstaube abgegossene Flüssigkeit ein Dampfstrom geleitet, das wässerige Destillat mit Aether ausgeschüttelt und die Aetherlösung durch Schütteln mit Kaliumcarbonatlösung entsäuert. Die getrennte ätherische Lösung wird durch Destillation vom Aether befreit und der Rückstand im Vacuum fractionirt. Das so erhaltene Pinocamphon $C_{10}H_{16}O$ ist mit dem gewöhnlichen Campher isomer. Es hat einen terpentinartigen, beim Erwärmen pfefferminzartigen Geruch und siedet bei 211—213°. Durch Reduction liefert es einen mit dem Borneol isomeren Alkohol, das Pinocampheol $C_{10}H_{17}OH$, eine sehr dicke, zähe Flüssigkeit, die bei 218—219° siedet. Beim Erhitzen mit Chlorzink spaltet das Pinocampheol Wasser ab; unter den entstehenden Producten wurde bis jetzt nur Cymol mit Sicherheit nachgewiesen. *Fenchocamphoron* nennt Wallach eine Verbindung, die durch Abbau eines Kohlenstoffatomes aus dem Fenchon erhalten wurde und als ein niederes Homologes des Camphers angesehen werden muss. Zur Darstellung des Fenchocamphorons $C_9H_{14}O$ wird Fenchon $C_{10}H_{16}O$ zunächst durch Reduction in Fenchylalkohol und dieser dann in Fenchylchlorid übergeführt, letzteres dann weiter durch Chlorwasserstoffentziehung mittelst Anilin in Fenchen $C_{10}H_{16}$ verwandelt. Durch Oxydation des Fenchens mittelst verdünnter Permanganatlösung gelangt man zur Oxyfenchensäure $C_{10}H_{16}O_3$. Diese wird in Berührung mit beliebigen Oxydationsmitteln unter stürmischer Kohlensäureentwickelung zerlegt. Destillirt man mit Dampf ab, so geht das Fenchocamphoron über und setzt sich in den gut gekühlten weiten Glasröhren als weisse Krystallmasse an. Das Fenchocamphoron siedet bei 202° und schmilzt bei 109—110°, ist mit Wasserdämpfen sehr leicht flüchtig und in seinen äusseren Eigenschaften vom Campher nicht zu unterscheiden. Es zeigt denselben Geruch, dasselbe eigenthümliche Verhalten beim Durchbrechen kompacter Massen, dieselbe Neigung sich zu verflüchtigen. Ebenso zeigt es in chemischer Hinsicht den Character eines gesättigten, bicyklischen Ketons.

Beiträge zur Kenntniss der ätherischen Oele lieferten auch Ed. Gildemeister und K. Stephan [1]).

1) *Mandarinenöl,* aus der Fruchtschale der Mandarine Citrus madurensis Loureiro gewonnen. Spec. Gew. 0,855, Drehung $\alpha^D + 69°54$ bei 16°. Bei 179° ging fast das ganze Oel über. Haupt-Bestandtheil Rechts-Limonen. In geringer Menge enthält es noch Citral und wahrscheinlich Citronellal.

2. *Culilawanöl,* aus der Rinde von Cinnamomum Culilawan

1) Archiv d. Pharm. 1897. Heft 8.

Bl. durch Destillation mit Wasserdampf erhalten, stark nach Eugenol riechend. Spec. Gew. 1,051, in 3 Theilen 70 % Alkohols löslich, ca. 61,5 % Eugenol enthaltend, ausserdem wenig Methyleugenol und geringe Mengen zwischen 100 und 125° bei 10 mm Druck siedender, noch nicht definirter Körper.

3. *Rosmarinöl.* Von den Bestandtheilen des Rosmarinöls sind bis jetzt mit Sicherheit nachgewiesen: 1. Campher (Rechts- und Links-Campher), Borneol und Cineol. Um zu ermitteln, ob Pinen ein normaler Bestandtheil des Oeles ist, destilliren die Verff. selbst Oel aus Blättern und fanden in diesem Oele in der That Pinen. Durch den Nachweis dieses Körpers im Rosmarinöl ist daher ein Schluss auf Verfälschung mit Terpentinöl nur dann zulässig, wenn sich grosse Mengen dieses Terpens finden. In den Productionsländern wird zum Verschneiden des Rosmarinöls meist das linksdrehende französische Terpentinöl verwendet. Grössere Mengen davon kehren dann die dem Rosmarinöl eigenthümliche Rechtsdrehung in Linksdrehung um. Das erste Destillat reinen Rosmarinöls ist auf alle Fälle rechtsdrehend. Die Verff. formuliren nach allem folgende Anforderungen an reines Rosmarinöl: Spec. Gew. bei 15° 0,900. Das Oel, sowie die zuerst übergehenden 10 % sollen rechtsdrehend sein. 1 Theil Oel soll mit ½ Theil 90 vol.-proc. und 10 Theilen 80 vol.-proc. Alkohols klare Lösungen geben. Da alle Bestandtheile reinen Oeles unter 220° sieden, so ist die Anforderung des Arzneibuches, dass das Oel grösstentheils bei 220° übergehe, nicht richtig.

4. *Aetherisches Oel der Beeren* von Schinus molle L. Die Früchte lieferten 5,2 % eines dünnflüssigen, nach Phellandren riechenden Oeles vom spec. Gew. 0,8505, $\alpha_D = +46° 4'$ bei 17°, löslich in 3,3 und mehr Theilen 90 %igen Alkohols. Es giebt mit Natriumnitrit und Eisessig eine intensive Phellandrenreaction. Es besteht vorwiegend aus Rechts-Phellandren, dem eine kleine Menge Links-Phellandren beigemischt ist; ferner fanden sich geringe Mengen von Carvacrol endlich sind vielleicht auch Spuren von Pinen zugegen.

Das ätherische Oel der Angosturarinde wurde von H. Beckurts und J. Troeger[1]) von neuem untersucht und zwar um gewisse Widersprüche im optischen Verhalten des Rohöls und der daraus von den Verff. bereits früher[2]) dargestellten Körper aufzuklären. In ihrer früheren Arbeit beschrieben die Verff. nämlich ein aus dem Oel dargestelltes Sesquiterpen, einen rechtsdrehenden Körper, den sie „Galipen" nannten, und einen optisch inactiven Campher, den „Galipenalkohol". Da nun das rohe Oel stark linksdrehend wirkt, so vermutheten die Verff., dass sich das genannte Terpen im Rohöl nicht vorgebildet finde, sondern als ein Invertirungsproduct des natürlichen Sesquiterpens des Rohöles anzusehen sei. In der That gelang es den Verff. aus dem Rohöl das linksdrehende

1) Archiv de Pharm. 1897. S. 634.
2) Ebenda. 1897, 518, dies. Ber. 1897. S. 466.

Sesquiterpen zu isoliren; gleichzeitig wurde bei der Einwirkung wasserentziehender Mittel auf das Rohöl auch ein rechtsdrehendes und ein optisch inactives Product erhalten. Die rechtsdrehende Modification wurde durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das Oel erhalten, die linksdrehende durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid. Das letztere Product ist eine schwach hellgrüne Flüssigkeit von annähernd demselben Siedepunkt wie die rechtsdrehende Modification. Es drehte im 100 mm-Rohre um — 10° nach links. Zu optisch inactivem Sesquiterpen gelangten die Verff, indem sie optisch inactive Fractionen des Rohöls, die bei 260—270° übergegangen waren, in analoger Weise wie bei vorigem Körper mit Phosphorsäureanhydrid behandelten. Es bildete nach einmaliger Destillation ein bläuliches bis grünliches Oel. Die Verff. haben ferner den Aufbau des Alkohols durch Anlagerung von Wasser an das Terpen versucht, leider aber nicht mit dem gewünschten Erfolge. Mit rauchendem Eisessigbromwasserstoff bildete nur das stark rechtsdrehende Terpen, das sogenannte „Galipen", ein Bromwasserstoffadditionsproduct, die schwach rechtsdrehende, schwach linksdrehende und optisch inactive Modification nicht. Zu dem stark linksdrehenden Sesquiterpen (rohes Oel dreht im 100mm-Rohr — 50°) gelangten Verff. durch das Bromwasserstoffadditionsproduct des Rohöls. Durch Bromiren des Oels mit rauchendem Eisessigbromwasserstoff wurde ein Hydrobromid erhalten, das nach dem Reinigen mit Alkohol weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 123° bildete. Bei Behandlung des Hydrobromids mit Anilin entstand ein stark linksdrehendes Terpen, dessen physikalische Eigenschaften noch genauer ermittelt werden sollen. Aus dem Angosturarohöl liess sich endlich durch Eisessigchlorwasserstoff das Chlorhydrat vom Schmelzpunkt 114° gewinnen; die Darstellung des Jodhydrats gelang nicht.

In einer späteren Arbeit haben dieselben Verff. ihre Untersuchungen des ätherischen Oels der Angosturarinde zum vorläufigen Abschluss gebracht [1]). Die wichtigsten Ergebnisse ihrer Untersuchungen sind kurz folgende: Das Oel ist um —43,15 bis 50° linksdrehend. Das aromatische Princip ist ein Alkohol, eine hydratische Verbindung eines Sesquiterpens. Derselbe ist optisch inactiv, siedet bei 260—270°, d = 0,9270 bei 20° (n) D = 1,50624. Er ist sehr unbeständig und spaltet schon in der Wärme Wasser ab. In dem Oel ist er in einer Menge von ca 14% enthalten. Die Verff. nennen ihn „Galipol". — Ein wesentlicher Bestandtheil des Oels ist Cadinen. — Neben dem linksdrehenden Cadinen und dem inactiven Alkohol enthält das Oel auch ein inactives Terpen, welches Verff. als „Galipen" bezeichnen. Dieses inactive Sesquiterpen. $C_{15}H_{24}$ siedet bei 255—260°, d = 0,912 bei 19°, (n) D = 1,50513. Es scheint mit Halogenwasserstoff flüssige, leicht zersetzliche Additionsproducte zu bilden. — In geringer Menge findet sich in dem Oel ferner noch ein Terpen, das Pinen zu

1) Arch. d. Pharm. Bd. 236. 1898, 392.

sein scheint. — In welcher Weise sich das Rechtsdrehungsvermögen des von den Verff. früher als „Galipen“ bezeichneten Terpens erklärt, muss vorläufig dahingestellt bleiben. Ob das von den Verff. unter diesem Namen beschriebene Oel nur eine optisch active Modification, vielleicht des inactiven Terpens darstellt, ist nach den bisherigen Versuchen nicht zu entscheiden, ebenso nicht, ob in diesen rechtsdrehenden Terpen ein Gemisch von optisch activen, bezw. auch inactiven Oelen vorliegt.

Cajeputöl wird infolge der zur Zeit herrschenden hohen Preise für technische Zwecke wahrscheinlich vielfach durch Eucalyptusöl aus der Globulusgattung ersetzt [1]).

Ueber neuere Untersuchungeu in der Campherreihe; von Schmidt [2]).

Die Löslichkeit des Camphers in Salzsäure, die allem Anschein nach bisher noch nicht studirt worden ist, haben Istrati und Zaharia in den Bereich ihrer Untersuchungen gezogen und in der Pariser Académie des Sciences darüber berichtet [3]). Sie haben beobachtet, dass der Campher in Wasser und in Salzsäure löslich ist, welch letztere ihn wahrscheinlich durch directe Verbindung mit dieser Säure in ein Derivat umwandelt. Wenn man Campher in kleinen Stücken in concentrirte Salzsäure bringt, so bemerkt man, dass eine grosse Menge Campher sich auflöst. Wenn man erkalten lässt und über Glaswolle filtrirt, so erhält man eine klare, schwach gelb gefärbte Lösung. Auf Zusatz von wenig Wasser erhält man einen geringen Niederschlag, welcher sich in einem Ueberschusse an Wasser auflöst. Der Körper scheidet sich wahrscheinlich in Campher und Salzsäure, wobei sich ersterer in überschüssigem Wasser löst.

Herstellung von künstlichem Campher. Das Gemisch von flüssigem und festen Terpentinmonohydrochlorid, welches man durch Einleiten von Salzsäuregas in Terpentinöl erhält, besonders amerikanisches Oel, wird mit einer verdünnten Lösung von Aetznatron oder -kali oder Ammoniak gemischt und destillirt. Die Flüssigkeiten werden so verdünnt genommen, dass der erzeugte Dampf das flüssige und das feste Hydrochlorid übertreibt. Nach dem Waschen werden diese abgeschieden, durch Filtration in einem durch eine Kältemischung abgekühlten Gefässe. Die flüssigen und festen Parthien des Destillates, sowie Mischungen derselben in irgend welchen Verhältnissen werden angewendet an Stelle von natürlichem Campher, Eukalyptusöl, Thymol etc. bei der Fabrikation von Celluloid, Pegamoid, Seifen, Firnissen, Antisepticis, Parfüms etc. Engl. Pat. 21031 [4]).

Weisses Camphoröl, dient besonders als Ersatz für Terpentinöl zum Lösen von Harzen, Gummi elasticum u. s. w., ferner zum Reinigen von Maschinentheilen und endlich zum „Parfümiren“

1) Schimmel u. Co. Herbstber. 1898. 2) Pharm. Centralh. 1898. 543.
3) Chem. Ztg. 1898. 87.
4) Chem. Ztg. 1898, S. 141.

der sogenannten weichen Terpentinseifen (Schmierseifen), die jetzt in der Industrie stark in Aufnahme gekommen sind. Das weisse leichte Campheröl hat vor vielen der gebräuchlichen Harzlösungsmittel den Vorzug einer geringeren Endzündbarkeit. Während z. B. der Entflammungspunkt von Terpentinöl bei 33,7 ° C. liegt, entzündet sich das leichte Campheröl erst bei 44,5 ° C.[1]).

Amidoborneol. Wird der aus Isonitrosocampher durch Reduction mit Zinkstaub entstehende Amidocampher $C_{10}H_{15}(NH_2)O$ nach Duden und Macintyre[2]) in siedender alkoholischer Lösung mit überschüssigem Natrium behandelt, so nimmt er glatt zwei Atome Wasserstoff auf und verwandelt sich in Amidoborneol $C_{10}H_{19}NO$. Seine Zugehörigkeit zur Camphergruppe verräth das Amidoborneol $C_{10}H_{17}(NH_2)O$ durch den Geruch und seine grosse Sublimationsfähigkeit. In den üblichen organischen Lösungsmitteln ist es leicht, im Wasser etwa im Verhältniss von 1 : 100 löslich.

Unter dem Namen *„Caparrapiöl“* ist nach Tapia in Columbien das Oel einer Laurinee Nectandra caparrapi schon seit längerer Zeit bekannt. Der das Oel liefernde Baum wird im Volksmunde „Canelo“ genannt, wahrscheinlich wegen des zimmtartigen Geruches seiner Rinde; die Gewinnungsweise des Oeles entspricht etwa derjenigen, welche beim Terpentin gebräuchlich ist: am Fusse des Stammes wird ein breiter und tiefer Einschnitt gemacht, aus welchem das Oel fliesst. Anwendung findet es als Ersatzmittel für Copaivabalsam[3]).

Chrysanthemumöl aus Dalmatiner Insectenpulverblüthen (Chrysanth. cinerariaefol.) wurde von H. Haensel[4]) in einer Ausbeute von 0,39 % gewonnen. Das Oel ist von brauner Farbe und erstarrt bei gewöhnlicher Temperatur. Als Erstarrungspunkt ist 28 ° C. anzunehmen, das ist diejenige Temperatur, bei welcher sich Krystalle auszuscheiden beginnen, also der Erstarrungsanfangspunkt. Das Chrysanthemumöl hat einen gewissen Wohlgeruch, der entfernt an das ätherische Oel aus den doldenartigen weissen Blüthen von Sambucus nigra und Chamillenöl erinnert, in der Verdünnung aber viel angenehmer wirkt.

Citronenöl. Das gefährlichste aller Verfälschungsmittel der Aurantiaceen-Oele, weil bis jetzt weder durch physikalische noch durch chemische Untersuchung nachweisbar, ist das Terpen des Citronenöles, das *Citren*, welches als Abfallproduct bei der Gewinnung des sogenannten extrastarken (terpenfreien) Citronenöles erhalten wird. Schimmel & Co.[5]) schlagen vor, dass die Herstellung des terpenfreien Citronenöles in Italien, welche jetzt in 5 Fabriken geschieht, unter amtlicher Controle erfolgen solle und

---

1) Schimmel u. Co. Herbstbericht 1898.
2) Ber. d. D. chem. Ges. 1898. 1902.
3) Schimmel u. Co. Herbstbericht 1898.
4) Herbstbericht von Haensel 1898.
5) Octoberbericht 1898.

das abfallende Citren vernichtet und die Einfuhr von Citren nach Italien verboten werde.

Das Citronenöl ist mehrfach der Gegenstand von Vorträgen auf der British Pharmaceutical Association gewesen. So berichtet Idris[1]) über *concentrirtes Citronenöl.* Die gut characterisirten Bestandtheile des Citronenöls sind bekanntlich Limonen, $C_{10}H_{16}$ (ein Terpen) und die Aldehyde: Citral $C_{10}H_{16}O$ und Citronellal $C_{10}H_{18}O$, nebst einer kleinen Menge nicht flüchtiger Substanz. Ausserdem enthält das Oel noch geringe Mengen anderer Körper von wechselnder Zusammensetzung und Menge, darunter ca. 4% Körper, die schwerer sind, als Terpen. Es ist bekannt, dass Citronenöl sich, in Wasser vertheilt, schneller zersetzt, als wenn es für sich aufbewahrt wird. Die Zersetzung geht vorzugsweise im Terpen vor sich, indem dieses Terpentingeruch annimmt. Das ist der Grund, aus welchem in der Nahrungsmittelindustrie oft Tincturen aus Citronenschalen bevorzugt werden. Von sogenannten „concentrirten Citronenessenzen" des Handels bestand ein Muster nur aus Citronenöl und etwas Alkohol, andere enthielten ausserdem noch Zusätze fremder Riechstoffe wie Lemongrasöl und Citral etc. Bessere Präparate sind die sogenannten „terpenfreien Oele", die indessen in ihrer Zusammensetzung sehr von einander abweichen. Der Verff. trennt die wohlriechenden Aldehyde ab durch fractionirte Destillation unter vermindertem Druck und einer Temperatur unter 100° C. Nach Abdestilliren von 90% des Oels verbleibt eine ölige Flüssigkeit, die beim Abkühlen ein weisses Sediment von 0,902—0,905 spec. Gew. abscheidet und beim Mischen mit rectificirtem Alkohol eine flockige Fällung giebt. Destillirt man weitere 3% ab, so verbleibt ein sehr aromatischer Rückstand, ein noch besseres Resultat erhält man jedoch, wenn man den Rückstand mit Wasserdampf destillirt. Es geht dann ein blassgelbes Oel über, welches auf dem Wasser schwimmt. Dasselbe besitzt den specifischen Citronenölgeruch in hohem Maasse, ist aber ein vom Citral sehr verschiedener Körper. Der Rückstand riecht nur noch schwach nach Citronenöl, er wird beim Abkühlen starr. Der Verf. hält die beschriebene Abtrennung der Aldehyde und Prüfung des Geruchs derselben für die beste Werthbestimmung des Citronenöls.

Ein *neuer Bestandtheil des Citronenöls* ist von Umney und Swinton[2]) ermittelt worden. Die Verff. erinnern zunächst daran, dass man durch Mischen der angeblichen Riechstoffe des Citronenöls (Citral und Citronellal) mit dem Terpen des Oels niemals ein dem natürlichen Oel sehr ähnlich riechendes Product erzielen könne. Auch die quantitative Bestimmung der Riechstoffe beschränkte sich stets auf die Ermittelung der aldehydischen Bestandtheile des Oels, in der Annahme, dass diese allein die Träger des Geruches seien. Um diese Riechstoffe aufzufinden, concentrirten die Verff. bei reducirtem Drucke 2000 cc des Oels zu 200 cc und die

1) Pharm. Journ. 1898 61, 196. 2) Ebenda S. 196.

1800 cc Destillat noch einmal bis auf 100 cc, welche besonders reservirt wurden. Der Aldehyd wurde diesen concentrirten Oelen durch Behandeln mit 30%iger Natriumbisulfitlösung entzogen. Es blieb hierbei eine nicht unerhebliche Menge nicht verbundenes Oel im Rückstand, welches den Geruch nach Geranyl-Acetat besass. Auch die quantitative Bestimmung der Aldehyde ergab eine gewisse Menge eines aromatischen Esters als Differenz zwischen angewendetem Oel und Aldehyden. Dasselbe Resultat wurde bei der Verseifung der Aldehyde mit alkoholischer Kalilauge erhalten. Der fragliche Rückstand wurde nun fractionirt und das zwischen 230 und 250° C. Uebergehende untersucht. Es besass die characteristischen Eigenschaften des Geraniols und wurde als solches identificirt; das Geraniol war an Essigsäure gebunden. Die quantitave Bestimmung in neuen Oelmengen ergab, dass im Citronenöl 1,2 bis 1,4 % des Essigsäureesters des Geraniols enthalten sind, ein bisher nicht ermittelter Bestandtheil.

Von Schimmel & Co.[1]), wird das von Umney & Swinton behauptete Vorkommen von Geraniol im Citronenöl bezweifelt. Dieselben sind der Meinung, dass sich sowohl das Geraniol wie die Essigsäure erst bei der Behandlung des Oeles mit alkohol. Kalilauge aus den vorhandenen Aldehyden gebildet haben könnte.

Citronellaöl aus Andropogon Nardus. Die werthvollen Bestandtheile dieses Oeles sind der Alkohol Geraniol und der Aldehyd Citronellal. In Citronellaöl von Ceylon wurde von beiden zusammen 50,4 bis 90,6 % gefunden, das Mittel scheint zwischen 80 und 90 % zu liegen[2]).

Andropogon-Oel von Saô Thomé[3]) stammt von Adropogon citratus Dc., einer dort angebauten Varietät von A. Schoenanthus L. Es bildet eine ausgezeichnete Qualität von Lemongras-Oel und zeigte sich bei der Untersuchung als optisch inactiv, während Citronellöl (von A. Nardus) und das Lemongras-Oel des Handels linksdrehend sind. Es verhält sich also ähnlich dem reinen Citral, aus dem es, nach dem Geruch zu schliessen, zum grössten Theile besteht. Das Gras kommt auch in Kamerun massenhaft vor und wäre eine Ausnutzung desselben sehr wünschenswerth.

Eine bemerkenswerthe Arbeit über das *Citral* C_9H_{15} . COH, welcher den Terpenen nahestehender, ungesättigter aliphatischer Aldehyd wegen seiner hervorragenden Eigenschaften als Riechstoff und infolge seiner Umwandlung in das riechende Princip der Veilchen, das Jonon, ein bedeutendes Interesse für Wissenschaft und Technik gewonnen hat, von O. Doehne[4]). Mittelst der von demselben für den Nachweis von Aldehyden in ätherischen Oelen angegebenen Reaction, nach welcher man das Oel mit Brenz-

1) Schimmel u. Co. Herbstbericht 1898. 2) Ebenda.
3) Ber. d. d. Pharm. Ges. 1898. 23.
4) Ber. d. d. chem. Ges. 1898. 1888.

traubensäure und β-Naphtylamin in alkoholischer Lösung mehrere Stunden erhitzt, wobei bei Anwesenheit eines Aldehyds R. COH die entsprechende α-Alkyl-β-naphtocinchoninsäure

$$C_{10}H_6 < \begin{matrix} N = C.R \\ | \\ C = CH \\ | \\ COOH \end{matrix}$$

sich krystallinisch ausscheidet, wurde ermittelt, dass weitaus am reichsten an Citral das Lemongrasöl von Andropogon citratus ist, welches etwa 80—82 % enthält. Der Citralgehalt des Citronenöles — von Citrus limonum — beträgt 7 bis 8 %, während die sämmtlichen übrigen citralhaltigen Oele nur ganz unerhebliche Mengen dieses Aldehyds enthalten. Durch Condensation von Citral mit Aceton und alkalisch reagirenden Mitteln entsteht bekanntlich Pseudojonon C_9H_{15}. CH, das durch Behandlung mit Säuren das Jonon liefert. Nach einem Fritsche & Co. in Hamburg patentirten Verfahren zur Darstellung von künstlichem Veilchenöl soll aber durch Erwärmen von Lemongrasöl und Aceton mit Alkohol und Chlorkalklösung ein von Pseudojonon verschiedenes Product entstehen, das bei Behandlung mit Natriumbisulfat nicht in Jonon, sondern in ein oder mehrere andere Ketone $C_{13}H_{20}O$ übergehen soll. Doebner erweist indess demgegenüber, dass das von Fritzsche & Co. erhaltene Veilchenketon mit Jonon identisch ist. — F. Tiemann[1]) bestätigte über die Resultate Doebner's. Er fand in einem Oel den Citralgehalt zu 85% und kommt zu dem Ergebniss, dass das „Pseudoveilchenöl" und das „Veilchenöl künstlich" der Firma Fritzsche & Co. identisch sind mit dem Pseudojonon und Jonon. — Zu wesentlich anderen Schlüssen gelangte dagegen W. Stiehl[2]) in einer umfangreichen Arbeit über das *Lemongrasöl.* Derselbe konnte aus dem Oel drei verschiedene Aldehyde $C_{10}H_{16}O$ isoliren: den Citriodoraldehyd, das Citral (Geranial) und das Links-Licahodal (Allo-Lemonal). Der erst- und der letztgenannte Aldehyd gehen durch Behandlung mit Säuren in Citral über, wonach das natürliche Lemongrasöl ganz anders constituirte Aldehyde enthält, als das mit Säuren oder überschüssigem Bisulfit behandelte; in ersterem scheint das Citral primär kaum vorzukommen, während letzteres vorwiegend oder ausschliesslich Citral enthält. Das „Veilchenöl künstlich" besteht nach Stiehl aus dem Cyclo-Citrodorylidenaceton und dem Cyclo-Allo-Lemonylidenaceton, welch' letzteres das geruchlich beste Veilchenketon darstellt. Das Cyclo-Geranylidenaceton (Jonon) ist in dem „Veilchenöl künstlich" nicht enthalten, da, wie eben bemerkt, Geranial (Citral) primär in

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1898. 2313.
2) Journ. f. pract. Chemie 1898. Bd. 58. 51.

Lemongrasöl kaum vorkommt; übrigens ist das Jonon geruchlich das minderwerthigste Veilchenketon [1]).

Die Versuche Stiehl's wurden von Semmler [2]) wiederholt. Derselbe findet die Angaben des Letzteren nicht bestätigt und kommt zu dem Ergebniss, dass zwischen dem vermeintlichen Citriodoraldehyd und dem Geranial der von Stiehl betonte Unterschied nicht existirt und dass das Allo-Lemonal ein Gemisch von Geranial und optisch activen Körpern von nichtaldehydischer Natur ist. Sowohl der Citriodoraldehyd als auch das Geranial und Allo-Lemonal Stiehl's lieferten, ausreichend gereinigt, genau dasselbe Geranial mit durchaus gleichen physikalischen Eigenschaften und gleichen Derivaten.

Ueber den Werth des Lemongras-Oels äusserte sich Umney [3]). Die Verwendung grosser Mengen von Citral in der Technik, besonders zur Darstellung von Jonon hat eine erhebliche Preissteigerung des Lemongras-Oels hervorgerufen, obgleich dieses Oel keinen sehr hohen Citralgehalt besitzt. Die Bewerthung des Oels sollte zweckmässig nach seinem Citralgehalt erfolgen. Die vom Verf. in den letzten Jahren geprüften Sorten hatten einen Citralgehalt von 44—75 %, eine recht erhebliche Differenz. Bei den Bestimmungen des Citrals sind einige kleine Abweichungen von dem üblichen Aldehydbestimmungsverfahren ätherischer Oele nothwendig, welche durch die Anwesenheit von Methyl-Heptnon (eines Ketons, welches mit saurem Natriumsulfit ebenfalls eine Verbindung eingeht) bedingt sind.

Herstellung von künstlichem Veilchenöl. Eine Mischung von Lemongrasöl oder Citral mit Aceton, Alkohol oder einer concentrirten kalkfreien Lösung von Calciumchlorid, welcher etwas Kobaltnitrat zugesetzt ist, wird bei 70—80° C. sechs bis 18 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das Product giebt nach dem Abdestilliren der leichteren Theile ein Oel, welches unter 12 mm Druck bei 155—175° C. siedet. Dieses wird mit einer Lösung von Natriumbisulfat mehrere Tage lang auf 110° C. erhitzt. Das Gemisch hinterlässt nach fractionirter Destillation ein Oel von spec. Gew. 0,948—0,952, welches bei 142—150° C. unter 12 mm Druck siedet. Es hat einen starken Geruch nach Veilchen und besteht aus verschiedenen Ketonen der Gruppe $C_{13}H_{20}O$, welche sich also vom Jonon unterscheiden durch höheren Siedepunkt, höheres spec. Gew., anderen Geruch und grössere Beständigkeit und Verwerthbarkeit. Engl. Pat. 26350. Fritsche & Co., Hamburg [4]).

Künstliches Veilchenöl oder -Essenz wird auch folgendermaassen dargestellt: Man löst 1 kg Aceton und 0,5 kg Citral in 1,5 kg Alkohol und setzt 1 Liter frisch bereiteter, klarer, gesättigter Calciumchloridlösung hinzu. Die Mischung wird beständig gerührt und nun einige Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt.

---

1) Pharm.-Ztg. 1898. 2) Ber. d. D. chem. Ges. 1898. 3001.
3) Chem. and Drugg. 1897. No. 922. 4) Chem.-Ztg. 1898, S. 339.

Das so erhaltene Oel wird dann längere Zeit in 5 Liter einer verdünnten Lösung von Eisenchlorid gekocht und schliesslich destillirt. Das Citral oder citralhaltige Oele können auch in der Aceton-Alkohol-Mischung mit einem wirksamen oxydirenden Agens, wie Baryumsuperoxyd, behandelt und dann erst durch Kochen mit Eisenchlorid weiter oxydirt werden. Amer. Pat. 601193. J. Ziegler [1])

Ein Isomeres des *Jonons* erhält man durch Behandeln von Jonon oder Pseudojononen mit einer concentrirten condensirenden Säure, wie z. B. Schwefelsäure. Dieses Isomere des Jonons siedet in reinem Zustande bei ca. 140° C., hat ein spec. Gew. von 0,946 bei 17° C. und einen Geruch nach Veilchen. Amer. Pat. 600429 [2]).

Citronellol (Citronellalkohol), ein Bestandtheil des Rosenöles und einiger Sorten Geraniumöle, entsteht bei der Reduction von Citronellaldehyd. Schimmel & Co. [3]) stellen diesen Körper jetzt im Grossen her; derselbe ist ein wasserhelles Oel von lieblichem Rosengeruch, welches für die Parfümerie von grosser Wichtigkeit sein dürfte.

Oleum Cochleariae. Um die Beziehungen des natürlichen Löffelkrautöles zum künstlichen Oele, welches als Ersatz des ersteren im Handel angeboten wird, kennen zu lernen, untersuchte J. Gadamer [4]) ein Oel, das aus getrocknetem Löffelkraut ohne Blüthen nach der Behandlung mit weissem Senfpulver und Wasser durch Destillation mit Wasserdämpfen erhalten worden war. Die Ausbeute betrug 0,236 %, während frisches Kraut nur 0,008 % liefern soll. Die Vermuthung, dass das natürliche Oel, ein secundäres Butylsenföl: $SCN \,.\, CH{<}^{C_2H_5}_{CH_3}$ optisch activ sein müsse, da es ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, bestätigte sich. Das Rohöl zeigte $[\alpha]_D = +55{,}27°$. Es ist kein einheitliches Destillat, wie die Fractionirung bewies. Das reinste Butylsenföl ging zwischen 150 und 156° C. von 0,94328 bis 0,94279 (bei 20°) spec. Gewichte über; $[\alpha]_D = 51{,}41$ bis $53{,}18°$. Der durch Einwirkung von Ammoniak entstehende secund. Butylthioharnstoff zeigte sich ebenfalls rechtsdrehend, dagegen konnte das optisch active secund. Butylamin bis jetzt nicht erhalten werden. Das künstliche Löffelkrautöl (Isobutylsenföl) kann das natürliche Oel im arzneilichen Gebrauche nicht ersetzen.

Cedernblätteröl. Das Handelsproduct stammt von den ganz unterschiedlich gesammelten Blättern von Juniperus virginiana und Thuja occidentalis. Das echte Cedernblätteröl von Juniperus virginiana, welches gar nicht im Handel vorkommt, besteht hauptsächlich aus Limonen mit Cadinen und etwas Borneol, sowie kleinen Mengen von Bornylestern. Das bisweilen auch als Oil of Cedar auftretende Thujaöl wäre besser mit letzterem Namen zu bezeichnen [5]).

1) Chem.-Ztg. 1898, S. 301. 2) Chem.-Ztg. 1898, S. 260.
3) Octoberbericht 1898. 4) Apoth.-Ztg. 1898. 679.
5) Schimmel u. Co. Octoberbericht 1898.

Sadebaumöl, Oleum Sabinae, studirte E. Fromm[1]). Durch fractionirte Destillation lässt es sich in drei Hauptheile zerlegen. Der erste Antheil, unter 195° siedend, enthält im wesentlichen Terpene. Nach den Terpenen destilliren bis 235° Ester, die dann übergehenden Theile enthalten neben Harzen Cadinen. Durch häufiges Fractioniren wird der Essigester eines Alkohols der Formel $C_{10}H_{15}.OH$, des Sabinols, als farbloses, angenehm riechendes Oel vom Siedepunkt 222—224°, der Essigester des Sabinols $CH_3.COO.C_{10}H_{15}$ wird durch alkoholische Kalilauge leicht in Kaliumacetat und Sabinol $C_{10}H_{15}.OH$ zerlegt. Letzteres siedet bei 208 bis 209° und ist ein farbloses Oel von angenehmem, aber schwachem Geruche. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert es Tanacetogendikarbonsäure $C_9H_{14}O_4$. Beim Erhitzen über 200° spaltet diese Kohlendioxyd ab und es entsteht eine einbasische Säure der Formel $C_8H_{14}O_2$.

Nach Versuchen von F. Evers[2]) liefert die amtliche Vorschrift zur *zolltechnischen Prüfung des Terpentinöls* nach welcher dasselbe beim Durchschütteln mit dem gleichen Volum rauchender Salzsäure oder in Ermangelung derselben eines Gemisches aus 1 Volum Salzsäure (1,12) und $^2/_3$ Volum engl. Schwefelsäure eine Temperaturerhöhung von 25° C. erfahren soll, durchaus unzuverlässige Resultate. Verf. stellte fest, dass nur alte, länger gelagerte Oele eine derartige Temperaturerhöhung zeigen, dass hingegen notorisch reine aber frische Oele überhaupt keine Temperatursteigerung ergeben. Als weiterer Uebelstand stellte sich heraus, dass Mischungen von Patentterpentinöl mit altem echten Terpentinöl eine normale Temperaturerhöhung zeigten und demnach als echt hätten bezeichnet werden müssen. Aus diesem Grunde hat Verf. eine neue Methode zur Unterscheidung von reinem und Patentterpentinöl ausgearbeitet, welche darauf beruht, dass Patentterpentinöl sich gegen Bromwasser indifferent verhält, während reines Terpentinöl erhebliche Mengen Brom zu binden vermag. Die Bromabsorption ist um so geringer, je älter und verharzter das Terpentinöl ist, während frische oder nur kurze Zeit gelagerte Terpentinöle ein ziemlich constantes Absorptionsvermögen zeigen. Um auch ältere echte Oele von Patentterpentinöl zu unterscheiden, ist eine Destillation erforderlich, da die frischen Destillate echter Oele so viel Brom absorbiren, wie frische Oele. Verf. schlägt demnach folgende Arbeitsweise vor: 1 cc Terpentinöl von 15° C. wird in einem in ganze Cubikcentimeter getheilten Cylinder von 100 cc Inhalt mit 10 cc bei 15° gesättigtem Bromwasser kräftig geschüttelt. Tritt nach $^1/_2$ Minute keine Entfärbung ein, so liegt Patenterpentinöl vor. Tritt Entfärbung ein, so schüttelt man nach Zusatz weiterer 45 cc Bromwasser noch eine Minute lang. Tritt wiederum Entfärbung ein, so liegt reines Terpentinöl vor. Tritt nach dem 2. Bromzusatz

1) Ber. d. D. chem. Ges. 1898. 31. 2025.
2) Ztschr. f. öffentl. Chemie 1898. 211.

jedoch keine völlige Entfärbung ein, so destillirt man von 10 cc des Terpentinöls ein Drittel über und prüft 1 cc des Destillates mit 55 cc Bromwasser. Nach 1 Minute andauerndem Schütteln muss völlige Entfärbung eintreten, anderenfalls liegt ein Gemisch von Terpentinöl mit Patentterpentinöl vor.

Ueber *Oleum Terebinthinae rectificatum,* veröffentlichte Evers im vorigen Jahre (vergl. d. Ber. 1897, 504) eine Nachprüfung der Siedetemperatur. Er fordert in Hinsicht auf die Brombindung beim rectificirten Terpentinöle folgerichtig dieselbe Aufnahmefähigkeit, wie sie das Rohöl besitzen muss. Zur Unterscheidung des letzteren vom rectificirten Oele erwies sich die beim Schütteln mit rauchender Salzsäure zu beobachtende Temperaturerhöhung brauchbar. Dieselbe, wie auch die Färbung der Säure- und (theilweise) der Oelschicht nehmen zu mit der fortschreitenden Verharzung des Oeles. Evers schlägt nun vor [1]) nachdem von ihm vergleichende Prüfungen mit amerikanischen, französischen und deutschen Terpentinölen ausgeführt worden sind, nachfolgenden Zusatz bei der Prüfungsvorschrift für Ol. Terebinth. rectific. im D. A.-B. aufzunehmen: „Werden gleiche Theile rectificirten Terpentinöles und rauchender Salzsäure (spec. Gew. 1,18) 15 Secunden hindurch kräftig geschüttelt, so darf die hierbei eintretende Temperaturzunahme nicht mehr als 8° C. betragen und nachdem sich die Oelschicht von der Säureschicht getrennt hat, erstere nicht, letztere höchstens schwach gelblich gefärbt erscheinen.“ Die Temperaturdifferenz wird durch ein vor und nach dem Schütteln in die Flüssigkeit eingetauchtes Thermometer gemessen. Ganz harzfreie Terpentinöle, die selten sind, erfahren übrigens keine Temperaturzunahme.

Ein sog. *terpenfreies Wachholderöl* des Handels enthielt zwar, wie Schimmel & Co. [2]) fanden, keine Terpene, es enthielt aber die weit schwieriger löslichen Sesquiterpene vom Siedepunkt 240 bis 260°.

Wachholderbeeröl. Die British Pharmacop. ist der Ansicht, dass das Wachholderbeeröl aus den ausgewaschenen grünen, unreifen Wachholderbeeren dargestellt wird. Dies ist ein Irrthum, wenigstens wird ein solches Oel nirgends im Grossen gewonnen. Nach den veralteten Angaben von Zeller sollen zwar unreife Beeren eine grössere Ausbeute geben als reife, jedenfalls wird das aus unreifem Material destillirte Oel dem normalen Oele in Qualität bedeutend nachstehen. Nach der Brit. Ph. ist das Oel mit geringer Trübung löslich in dem vierfachem Volum eines Gemisches von gleichen Theilen 90%igen und absoluten Alkohols. Auch diese Angabe ist nicht ganz zutreffend, da Wachholderbeeröl diese Löslichkeit nur dann hat, wenn es ganz frisch destillirt ist. Schon nach wenigen Wochen wird es schwerer löslich und giebt dann

1) Pharm. Ztg. 1898. 579. 2) Octoberbericht 1898.

mit der vierfachen Menge 95%igen Alkohols eine ziemlich trübe Mischung [1]).

Ueber Eucalyptus-Oele lag eine Arbeit von Baker und Smith [2]) vor, welche sich die Aufgabe gestellt hatten, zu ermitteln, von welchen Arten pharmaceutisch brauchbare Oele zu erhalten seien. Aus den Resultaten der Arbeit ist hervorzuheben, dass die Blätter von Eucalyptus punctata D. C. mehr Oel liefern, als irgend eine andere der zahlreichen Eucalyptus-Arten von Neu-Süd-Wales. Diese Art ist ziemlich weit verbreitet und findet sich an der ganzen Küste von Queensland bis Victoria. Die Verff. destillirten aus den Blättern und jungen Zweigen der Art zehn Muster von Oel und erhielten im Durchschnitt davon 0,796% eines Oels, welches das spec. Gew. 0,9153, das Drehungsvermögen $[\alpha_D] = + 6,927$ besass und 55,11% Eucalyptol enthielt. (Oel von Eucalyptus globulus enthielt 49,81% Eucalyptol, drehte um $+ 3,48^\circ$ nach rechts und besass die Dichte von 0,9185.) Die alten Blätter gaben mehr Oel als die jungen. Das rohe Oel enthält aldehydische Körper, die durch nochmalige Destillation entfernt werden können, wobei auch die Hauptmenge der Terpene entfernt werden kann. E. punctata ist als „gray gum“ bekannt. Von den Blättern von E. macrorhyncha erhielten sie ein sehr gutes Oel, welches neben viel Eudesmol (Stearopten des Eucalyptus-Oels) über 50% Eucalyptol enthielt und allen Anforderungen der Ph. Brit. entsprach, mit Ausnahme der des specifischen Gewichts. Nach allem sind Verff. der Ansicht, dass E. globulus durchaus nicht die einzige Art ist, welche ein brauchbares Oel liefert. Jedenfalls kommt schon jetzt viel Eucalyptus-Oel in den Handel, welches aus den Blättern mehr als einer Sorte dargestellt ist.

Zur Bestimmung des Eucalyptols im Eucaluptusöl schlägt Lyman F. Kebler [3]) vor, zu dem Oel die Hälfte seines Volumens an Phosphorsäure vom spec. Gew. 1,75 hinzuzufügen, die Mischung in Eiswasser zu kühlen und langsam mit einem Glasstab zu rühren, bis eine gleichmässige Masse entstanden ist. Nach Bildung des Eucalyptolphosphats wird dasselbe zwischen Filtrirpapier stark gepresst. Die als Pressrückstand bleibende feste Masse besteht dann aus Eucalyptol, Phosphorsäure, Spuren von Wasser und ölartigen Bestandtheilen, die neben dem Eucalyptol noch vorkommen. Durch Wägen dieses Additionsproductes erhalten wir die Summe von Eucalyptol und Phosphorsäure. Beim Behandeln des Eucalyptolphosphats mit heissem Wasser tritt wieder Zersetzung ein und es kann dann die Phosphorsäure durch Titration mit Normalalkali leicht bestimmt werden. Das Eucalyptol wird aus der Differenz berechnet. Die so erzielten Resultate sind zwar nicht absolut genau, nach des Verfassers Ansicht aber doch so

1) Schimmel u. Co. Octoberbericht 1898.
2) Chem. and Drugg. 1898. No. 962.
3) Journ. of Pharm. 1898. No. 10.

weit brauchbar, dass man der Methode practischen Werth zusprechen kann.

Eucalyptusöl von Eucalyptus rostrata (Schlecht.) kann voraussichtlich den besseren Eucalyptusölen ebenbürtig an die Seite gestellt werden. Es ist von angenehmem Geruch und hohem Cineolgehalt. Spec. Gew. 0,921, $\alpha_D = 1^\circ\ 8'$ bei 30°. Löslich in 2 Theile 70 %igen Alkohols. Mit Natriumnitrit und Eisessig giebt es keine Phellandrenreaction [1]).

α- und β-Naphthol-Eucalyptol (α- und β-Eunol). Die Additionsproducte, welche bei der antiseptischen Wundbehandlung und in der Dermatologie benutzt werden, sollen besonders ihres angenehm stark aromatischen Geruchs wegen bei übelriechenden Wunden und eiternden Geschwüren Anwendung finden. Das *α-Eunol* wird hergestellt, indem 14,4 Theile α-Naphtol und 14,4 Theile Eucalyptol unter Rühren bei gelinder Wärme bis zur Lösung des Naphthols zusammengeschmolzen werden. Das Reactionsproduct erstarrt beim Erkalten zu einer schön krystallinischen Masse, die aus heissem Wasser umgeschmolzen wird. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Aether und Chloroform, ferner löslich in Olivenöl und heissem Glycerin aus dem sie sich beim Erkalten in prächtigen Nadeln ausscheidet. *β-Eunol.* Werden gleiche Theile β-Naphtol und Eucalyptol unter denselben Bedingungen wie oben zusammengeschmolzen, so gesteht das Reactionsproduct beim Erkalten zu einem homogenen Krystallblei, der beim Erwärmen mit Wasser schmilzt und ein Oel giebt, das nach kurzer Zeit erstarrt und eine prächtig krystallinische Structur annimmt. Das Präparat ist vollständig unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Benzol, Aether und Chloroform, löslich ferner in Olivenöl und Glycerin. Das β-Naphthol-Eucalyptol besitzt ebenso wie die vorhergehende Verbindung keinen constanten Schmelzpunkt. D. R.-P. 100551. G. F. Henning, Berlin [2]).

Guajakholzöl (nicht von G. officinale) stammt wahrscheinlich von Bulnesia Sarmienti, einem hohen Baum aus der Familie der Zygophylleen, welcher in naher Beziehung zu Guajacum steht. Als Heimath wird die äusserste nordwestliche Ecke der Republik Argentinien bezeichnet. Das Oel besitzt einen feinen theeartigen Geruch und findet in der Parfümerie und zur Verfälschung von Rosenöl Anwendung [3]).

Das ätherische Oel des Hopfens. Durch Destillation von Hopfen mit Wasserdampf entsteht nach Chapmann ein ätherisches Oel, dessen spec. Gew. zwischen 0,8743 und 0,8802 schwankt, welches ein Drehungsvermögen von + 0,40 bis 0,58 hat, gegen Lakmus neutral reagirt, schwefelfrei ist und beim Abkühlen auf 20° zähflüssig aber nicht krystallinisch wird. 1 Theil Oel ist

---

1) Schimmel u. Co. Herbstbericht 1898.
2) Durch Ztschr. f. angew. Chem. 1898, S. 1184.
3) Schimmel u. Co. Herbstbericht 1898.

löslich in 20000 Theilen Wasser, 93 %iger Alkohol löst ca. 0,3% Oel. Durch fractionirte Destillation lässt sich eine Fraction vom Siedepunkt 166—171 und spec. Gew. 0,799 abtrennen, welche ein Gemenge von zwei ungesättigten Kohlenwasserstoffen, die nicht Terpene sind, darstellt, eine an Geraniol erinnernde Fraction und eine im wesentlichen aus einem Sesquiterpen, dem Humulen, $C_{15}H_{24}$, bestehende Fraction gewinnen. Die ungesättigten Kohlenwasserstofte und das Humulen absorbiren sehr leicht O unter Bildung eines harten, farblosen Harzes. Bei dem Uebergang des Oeles in den zähflüssigen Zustand soll sich, wie man gewöhnlich angiebt, Valeriansäure bilden, und durch diese soll der käsige Geruch des alten Hopfens hervorgerufen werden. Wie Verf. darlegt, findet zwar eine Oxydation des Oeles, aber keine Bildung von Valeriansäure statt. Auch bei künstlichen Oxydationen des Oeles und des Humulens wird keine Valeriansäure erhalten. Extrahirt man aber Hopfen mit Petroleumäther und oxydirt den Verdampfungsrückstand mit $KMnO_4$, so entsteht Valeriansäure. Im Gegensatz zu anderen Angaben fand Verf., dass weder das Hopfenöl, noch einer seiner Bestandtheile eine antiseptische Wirkung besitzt. Das beim Hopfenkochen der Würze ertheilte Aroma kommt weniger dem ätherischen Oel des Hopfens, als verschiedenen harzigen Producten zu, welche aus dem Oel entstehen und mit Wasserdampf nicht flüchtig sind. Dieselben haben einen ähnlichen Geruch wie das Oel selbst [1]).

Lavendel-Oel. Aus Portugal erhielten Schimmel u. Co. ein Muster von dem Oel der auf der iberischen Halbinsel einheimischen Lavandula pedunculata Cav. Das Oel hat einen schwer definirbaren, nicht angenehmen Geruch und dürfte deshalb für practische Zwecke nicht brauchbar sein. Spec. Gew. 0,939. $\alpha_D = -44^\circ 54'$. Es löst sich in gleichen Theilen 80 %igen Alkohols klar auf. Die hohe Verseifungszahl 111,7 würde einen Gehalt von 39 % des Essigsäureesters eines Alkohols $C_{10}H_{18}O$ entsprechen. Beim Ueberdestilliren des verseiften Oeles mit Wasserdampf ging eine hellgelb gefärbte Flüssigkeit über. Die erste Fraction enthielt Cineol, wie durch die Cineol-Jodol-Verbindung nachgewiesen wurde. Der Geruch dieser Fraction macht ausser dem Cineol die Gegenwart von Thujon wahrscheinlich [2]).

Spiköl. Da man dem Spiköl kleine Mengen Terpentinöl zusetzen kann, ohne dass dadurch die Constanten des Oeles so weit geändert werden, dass der Zusatz direct erkennbar wird, so wenden Schimmel u. Co. [3]) bei der Prüfung von Spiköl jetzt dasselbe Verfahren an, welches sie zum Nachweis von Terpentinöl in Citronen- und Rosmarinöl benutzen. Von 50 cc Oel werden aus einem Ladenburg'schen Fractionirkölbchen langsam (etwa 1 Tropfen in der Secunde) 5 cc abdestillirt; im Destillat wird der Drehungswinkel bestimmt. Bei allen bisher untersuchten Sorten

1) Zeit. ges. Brauwesen 21, 339. 2) Octoberbericht 1898.
3) Octoberbericht 1898.

von Spiköl aus zuverlässigen Quellen fanden Schimmel u. Co. Rechtsdrehung der ersten 10 % des Destillates. Würde man einem solchen Oele kleine Mengen von französischem Terpentinöl zusetzen, so würde es zwar immer noch den bisher an reines Spiköl gestellten Anforderungen entsprechen, die Drehung der ersten 10 % des Destillates würde aber in Linksdrehung verwandelt werden.

Oleum Spicae, das Oel von Lavandula Spica, findet weniger zu pharmaceutischen Zwecken, als in der Seifenindustrie Verwendung. Nach Umney[1]) kommen im Handel vielfach sehr gröblich verfälschte Spiköle vor, deshalb stellte er die kritischen Eigenschaften reinen Oels, wie folgt, fest: Spec. Gew. bei 15° C. 0,905—0,915. Drehungsvermögen im 100 mm-Rohre 0 bis + 7. Das Oel ist löslich in 3 Vol. Alkohol von 70 Volumprocenten und enthält nicht weniger als 30 % Alkohole. Die verfälschten Oele differirten zwar nicht wesentlich im spec. Gew., brauchten aber zur Lösung mindestens 5 Vol. Alkohol und enthielten höchstens 20—25 % Alkohole (durch Acetyliren bestimmt). Diese Kennzeichen lassen auf eine Verfälschung mit Dalmatiner Rosmarinöl schliessen, da dieses fast ebenso dreht und dasselbe spec. Gew. besitzt, wie Spiköl, aber zur Lösung ca. 10 Vol. obigen Alkohols gebraucht und nur ca. 16 % Alkohole enthält. Der Geruch acetylirten Spiköls nach Linalyl- und Geranylacetat tritt beim Acetyliren des Rosmarinöls nicht auf.

Ueber die Bestandtheile des *Majoranöles* war bisher nur wenig bekannt und die meist aus älterer Zeit stammenden Angaben erschienen revisionsbedürftig. Eine durch W. Biltz neuerdings ausgeführte Untersuchung hat ergeben, dass sich im Majoranöle Terpinen und d-Terpineol finden; leider ist es nicht gelungen, den nach Majoran riechenden Bestandtheil des Oeles zu fassen[2]).

Pfefferminzöl. Eine bei Landwirthen und Destillateuren ätherischer Oele im südwestlichen Frankreich bekannte Abart der Mentha piperita ist die sog. Menthe basiliquée, welche ausser normalen Trieben auch solche zeigt, an denen sich Anhäufungen von Blättern befinden. Diese Veränderung wird durch den Stich eines Insectes hervorgebracht; das aus solchen krankhaften Pflanzen gewonnene Oel besitzt unangenehmen Geruch sowie höheres spec. Gew., anderes Drehungsvermögen und geringeren Gehalt an Menthol und Menthon[3]).

Eine Identitätsreaction für Oleum Menthae piperitae ist nach Arzberger[4]) die folgende: Erwärmt man einen Tropfen Pfefferminzöl mit 5 cc Formaldehyd, so zeigt sich eine Rosafärbung, welche sowohl bei Menthol, als auch bei Menthen nicht eintritt. Wenn man nun die Flüssigkeit mit concentrirter Essigsäure ver-

1) Chem. and Drugg. 1898. No. 5.
2) Schimmel u. Co. Herbstbericht 1898.
3) Schimmel u. Co. Octoberbericht 1898.
4) Pharm. Post 1898. No. 50.

setzt, so löst sie sich mit schöner rother Farbe, die bald in Violettroth übergeht und immer dunkler wird, bis sie ein schmutziges Braun zeigt. Oleum Menthae japon. (Menthol. liqu.) zeigt diese Färbung nicht. Bei verschiedenen Pfefferminzölen ist die Färbung verschieden, welcher Umstand eventuell zu einer Werthbestimmung benutzt werden könnte. Oleum Menthae crispae, Oleum Melissae, Lavendulae, Pini u. s. w. zeigen alle diese Reactionen nicht. Verf. will nachforschen, auf welche Bestandtheile des Oleum Menthae diese Reactionen zurückzuführen sind.

Weingeistlöslichkeit des Pfefferminzöls von Conrady[1]). Naturelle Oele, die auch nur einigermaassen die Löslichkeit des Arzneibuches ergaben, sind dem Verf. in der Praxis weder bei englischem Mitcham-Oele, noch bei amerikanischem (Todd), noch japanischem Oele begegnet. Das Zurechtstutzen einer Pharmakapöewaare geschieht daher gewöhnlich durch Abnahme bestimmter Fractionen bei der Rectification. Unsere Pharmacopöewaare stellt häufig nicht einmal eine einzelne Handelsmarke dar, es wäre daher eine Aufgabe der Pharmacopöecommission, an der Hand der authentischen Mittheilungen von Schimmel & Co. direct hier nur eine oder zwei Typen: Mitcham- und deutsches Oel für das Arzneibuch zuzulassen, die physikalischen Constanten zu normiren (Dr —25 bis —32°) und der Alkohollöslichkeit überhaupt nur eine untergeordnete Bedeutung zuzumessen. Dagegen wäre eine Esterbestimmung zuzufügen, ebenso eine Mentholbestimmung. Die Verreibung eines Tropfens Oel mit Zucker und Wasser giebt dem Geübten ja von vornherein einigen Anhalt über die Qualität des Oeles. Betreffs der Alkohollöslichkeit hat Verf. z. B. ein japanisches Oel fractionirt, das für sich in ca. 5 Vol. $70^0/_0$igem Alkohol löslich war, mit 4 Vol. noch stark opalisirte.

Es ergab:	Fraction	I	eine Löslichkeit	in	9	Vol. $70^0/_0$igem Alkohol
„ „	„	II	„	„	$3^1/_2$	„ „ „
„ „	„	III	„	„	$2^1/_2$	„ „ „
„ „	„	IV	„	„	2	„ „ „
„ „	„	V	„	„	$2^1/_2$	„ „ „

Ein Beweis, dass die Löslichkeit in einer bestimmten Alkoholmenge recht wenig besagt. Für die heutige Werthbestimmung der Pharmacopöe hält Verf. die Geschmacksprobe für ungleich wichtiger. Die einzelnen Grossisten führen gewöhnlich die Marken Mitcham und germanicum (Schimmel oder Gnadenfrei) als theure Waare und dann ein germanicum Ph. g. III zu ca. 30 Mk., das in den meisten Fällen eine Mischung von japanischem und amerikanischem Oel sein dürfte. Verf. glaubt nicht, dass z. B. Schimmel & Co. zu einer solchen Nomenclatur greift; aber für ein Präparat in diesem Preise hält er es für angebracht, dass volle Aufklärung geschaffen wird. Die Versuche in Gnadenfrei und von Schimmel & Co. haben durch ihre enorme Preishöhe den Beweis geliefert, dass Deutschland vorzügliche Pfefferminzöle liefern kann.. Cölledaeröl, dessen Production 1888 nur 400 kg

1) Apoth.-Ztg. 1898. 870.

betrug und damals die Gesammtmenge deutschen Pfefferminzöles repräsentirte, ist dem Verf. naturell nie zu Gesicht gekommen, doch vermuthet er wohl mit Recht, dass, obwohl früher nur Abfälle verarbeitet wurden, dieses Oel, rectificirt und auf modernen Apparaten dargestellt, im Handelswerth bald über der Parmakapöewaare germanicum stehen würde. Härteste Bestimmungen würden hier sicher viele grössere Landwirthe zum rationellen Pfefferminzanbau führen, sodass wir uns von Inlandproduction decken könnten.

Ersatz für Pfefferminzessenz und dergl. Aus den Holztheerölen wurden schon verschiedene Ketone isolirt, so das gewöhnliche Aceton, das Methyläthylketon und einige andere aliphatische Ketone, ferner verschiedene cyklische Ketone. Nach vorliegendem Verfahren, das auf der neuen Beobachtung beruht, dass einige Säuren (besonders Salzsäure und Schwefelsäure) gewisse ungesättigte cyklische Ketone zu lösen vermögen, gelingt es, einige neue ungesättigte Ketone aus dem Holztheeröl abzuscheiden. Das Oel wird nach der Behandlung mit Natronlauge (behufs Entfernung der phenolartigen Körper) mit concentrirter Salzäure geschüttelt und darauf die abgehobene Salzsäurelösung zur Abscheidung der Ketone mit Wasser verdünnt und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Man erhält ein Ketongemisch, das bei der Destillation beinahe ganz zwischen 175 und 205° übergeht, der grössere Theil zwischen 185 und 202°. Durch fractionirte Destillation des Gemisches und Reinigung der Ketone über die Benzoylderivate ihrer Oxime gelingt es, zwei Ketone zu isoliren. Das eine, $C_7H_{16}O$, schmilzt bei 10° und siedet bei 192°, das andere, $C_8H_{12}O$, siedet bei 192—193°. Beide Ketone verbinden sich nicht mit Bisulfit, nehmen aber in Schwefelkohlenstoff gelöstes Brom auf. Die neuen Producte besitzen feinen Geruch nach Pfefferminz und sollen daher als Ersatz für Pfefferminz und dergl. zur Verwendung kommen. D. R.-P. 99255. Kestner & Cie.[1])

Oleum Rosmarini. Verfälschungen mit amerikanischem Terpentinöle lassen sich nach F. Evers[2]) durch Polarisation und, wenn altes, verharztes Terpentinöl verwendet wurde, durch das spec. Gewicht und die Löslichkeit in Weingeist nicht nachweisen; auch die Einwirkung von Jod führt zu keinem sicheren Schlusse. Zuverlässiger scheint die Bromabsorption zu sein. Abgelagertes Rosmarinöl unterwirft man zuvor nach Kalkmilchzusatz der Rectification und schüttelt das Destillat so lange mit 3%iger Bromlösung, hergestellt durch Auflösen von 37,234 g Kaliumbromid, 10,449 g Kaliumbromat und 25 cc conc. Schwefelsäure zu 1 L, als noch Brom gebunden wird; Gemische von Rosmarin- und Terpentinöl verbrauchen für 1 cc mehr als 49 cc einer 3%igen Bromlösung. Ferner stellte Evers die Temperaturerhöhung beim Mischen des Rosmarinöles mit rauchender Salzsäure von 1,18 spec. Gewichte (oder einem abgekühlten Gemenge aus 1 Vol.

1) Durch Chem. Ztg. 1898, S. 938. 2) Pharm. Ztg. 1898. 579.

Salzsäure (1,124) und ²/₃ Vol. conc. Schwefelsäure) fest. Mittelst Kalkmilchzusatzes rectificirtes Rosmarinöl zeigte nach 15 Sekunden langem Schütteln mit dem gleichen Volum rauchender Salzsäure eine Temperaturzunahme von nicht mehr als 6° C. Oel- und Säureschicht blieben farblos, was natürlich für abgelagerte Rosmarinöle nicht zutrifft, auch in Bezug auf die Temperatursteigerung; sie müssen also vorher, wie angegeben, rectificirt werden.

Aus frischem Kraute destillirtes *Oleum Thymi* besitzt, wie Duyk an verschiedenen selbst gewonnenen Destillaten ermittelte, ein spec. Gewicht von 0,911 bis 0,939, während dasselbe bei Oelen aus trockenem Materiale sich zwischen 0,870 und 0,905 bewegte. Die Maumené'sche Erhitzungszahl[1]) beträgt 13 bis 14 (Grade); bei verfälschtem Oele (mit Terpentinölzusatze) steigt sie bis auf 24°. Terpentinöl erniedrigt den Siedepunkt. Lediglich aus Thymiankraut destillirtes Oel enthält kein Pinen, welches nur dann in das Destillat gelangt, wenn, wie Duyk[2]) angiebt, die Destillirblase mit Fichtenzweigen ausgelegt wird, was ein Anbrennen des Thymiankrautes hintanhalten soll, ein in Südfrankreich geübter Kunstgriff. Ein seines Thymols beraubtes Oel wurde noch häufig angetroffen.

Als Bestandtheile des *Oleum Thymi* wurden von Labbé[3]) u. a. festgestellt: Menthol, eine grosse Menge Cymol, etwa 4 bis 5% Linalool, nicht unbeträchtliche Mengen eines Terpenalkohols (Borneol) und endlich ein bei 156 bis 158° C. siedender Kohlenwasserstoff.

Linaloë-Oel. Zur Darstellung des reinen Linalools aus ätherischen Oelen empfiehlt Tiemann[4]) folgendes Verfahren: Man giebt zu dem in einer Retorte befindlichen rohen Linalool Natrium in Stücken, evacuirt und erhitzt, so lange noch Natrium aufgelöst wird; alsdann lässt man abkühlen, giesst vom ungelösten Natrium ab, versetzt mit Aether und fügt allmälig die dem aufgelösten Natrium äquivalente Menge Phthalsäureanhydrid hinzu. Nach zweitägigem Stehen wird Wasser und Alkali zugesetzt, wodurch die gebildete Linalylphthalestersäure in Lösung geht, während überschüssiges Linalool und Linaloolen im Aether verbleiben. Das linalylphthalestersaure Natrium wird durch Ausschütteln mit Aether gereinigt und mit alkoholischem Kali behandelt, wodurch reines Linalool in Freiheit gesetzt wird.

Das zur Gewinnung des *Maticoöles* dienende Maticokraut — Blätter und Blüthenkolben — scheint nicht immer von ein und derselben Pflanze zu stammen. An der Droge sind keine grossen Unterschiede zu bemerken, aber das Oel zeigt merkbare Unterschiede. Maticocampher konnte von den in letzter Zeit destillirten Oelen überhaupt nicht mehr erhalten werden, dafür aber war Asaron zugegen.[5])

1) Pharm. Centralhalle 1898. 59. 2) Südd. Apoth.-Ztg. 1898. 742.
3) Chem. Ztg. 1898. 1067. 4) Schimmel u. Co. Octoberbericht 1898.
5) Schimmel u. Co. Octoberbericht 1898.

Muskatblüthenöl. Schimmel & Co.[1]) haben jetzt ein aus wirklichen Macisblüthen destillirtes Oel eingeführt, wie es das Deutsche Arzneibuch für den medicinischen Gebrauch vorschreibt, während bis jetzt, der althergebrachten Gewohnheit gemäss, das aus Abfallnüssen destillirte Oel als solches gegeben wurde. Das echte Destillat aus Blüthen stellt sich natürlich viel höher, doch dürfte der Preis hier kaum in Betracht kommen. Die Constanten beider Oele unterscheiden sich wie folgt: Muskatblüthen-Oel spec. Gewicht 0,905 bei 15° opt. Drehung 11°7' bei 17° löslich in 2 Vol. 90 %igen Alkohols. Muskatnuss-Oel 0,865 bis 0,920 + 14° bis + 30° löslich in 3 Vol. 90 %igen Alkohols.

Nelkenöl. Nach Untersuchungen von E. Erdmann[2]) enthält das Nelkenöl neben Eugenol, Furfurol, Caryophyllen auch Aceteugenol und Acetsalicylsäure, wahrscheinlich ebenfalls mit Eugenol verestert. Da das Aceteugenol in der Kälte nur langsam und unvollständig verseift wird, so muss behufs quantitativer Bestimmung der Gesammtmenge des Eugenols die Verseifung durch kurzes Erwärmen mit Natronlauge (1,180 spec. Gew.) erfolgen.

Die aromatischen Principien im Petersilien-Oel behandelten G. Ciamician und P. Silber[3]), um klar zu stellen, ob analog anderen ätherischen Oelen, wie z. B. Ol. Anethi, in denen ausser den Terpenen weniger flüchtige Körper von verschiedenster chemischer Natur sich befinden, auch hier neben dem schon festgestellten Limonen andere aromatische Körper vorhanden sind. Das Ol. Apii graveolentis des Handels enthält in der That kleine Mengen eines aromatischen Princips, die die Träger des charakteristischen Geruchs sind und Dank dem Entgegenkommen von Schimmel & Co. in Leipzig konnten die genannten Verfasser mit den weniger flüchtigen Antheilen des Oels von Erfolg gekrönte Versuche anstellen. Die Rohproducte, die sie verarbeiteten, waren die Rückstände bei der Samendestillation und die weniger flüchtigen Theile bei der Rectification. Beide enthalten dieselben Bestandtheile, aber in wechselnden Mengen und zwar fanden die Autoren Terpenkohlenwasserstoffe vielleicht von der Formel $C_{15}H_{24}$, Palmitinsäure und Phenole, davon eines von der Formel $C_{16}H_{20}O_3$, ein Lactonanhydrid von der Formel $C_{12}H_{18}O_2$, eine Säure von der Formel $C_{12}H_{18}O_3$. Ob diese Körper in der Pflanze vorgebildet sind, wagen sie nicht zu entscheiden, wenngleich es anzunehmen ist. Jedenfalls erscheint es sicher, dass die Pflanze das Lacton $C_{12}H_{18}O_2$ enthält, das den charakteristischen Geruch der Pflanze besitzt, und dass die Säure $C_{12}H_{18}O_3$ weder in der Pflanze noch im Oel im freien Zustande vorhanden ist, weil sie sich nicht mittels Alkalicarbonat aus letzterem extrahiren lässt. Palmitinsäure und Phenol sind in kleiner Menge, etwa zu 2 % vorhanden, während die Terpene im Destillat vorherrschen und in etwas geringerer Menge im Rückstande von der Samendestillation vorhanden sind. Wird das Rohproduct rectificirt, so giebt es an

1) Octoberbericht 1898. 2) Schimmel u. Co., Octoberbericht 1898.
3) Gazetta chimica 1898. 375.

verdünnte Kaliumcarbonatlösung in der Kälte die Palmitinsäure und die Phenole ab. Wird das Oel jetzt mit 25 %iger Kaliumcarbonatlauge gekocht, so bleiben die Terpene unberührt, während die alkalische Lösung die Salze zweier Säuren enthält, die die Verff. Sedanolsäure $C_{12}H_{20}O_3$ und Sedanonsäure $C_{12}H_{18}O_3$ nennen. Erstere ist eine Oxysäure, welche sich sehr leicht in das korrespondirende Lactonanhydrid: Sedanolid = $C_{12}H_{18}O_2$ umwandelt, die letztere eine Ketonsäure. Beide lassen sich sehr schnell von einander trennen. Setzt man sie in Freiheit, indem man die alkalische Flüssigkeit mit Schwefelsäure zersetzt, so geht die Sedanolsäure in Lacton über, während die Sedanonsäure unberührt bleibt. Behandelt man jetzt das Product mit Natriumcarbonat, so bleibt das Sedanolid ungelöst und die Sedanonsäure geht in Lösung. Letztere bildet, aus Benzol krystallisirt, grosse, farblose, prismatische Krystalle, die bei 113° schmelzen. Sie giebt leicht ein Hydrazon und ein Oxim, das für das weitere Studium der Säure von Wichtigkeit ist. Die Sedanolsäure konnte nur mit besonderer Vorsicht aus ihrem Anhydrid dargestellt werden, indem man jeden Mineralsäure-Ueberschuss und jede Temperaturerhöhung vermeidet. Aus der Benzollösung durch Zusatz von Petroläther abgeschieden, stellt sie lange, weisse Krystallnadeln dar, die bei 88—89° schmelzen. Beim Erwärmen, aber auch bei gewöhnlicher Temperatur verliert sie ein Molekül Wasser und geht in Sedanolid über, eine ölige Flüssigkeit, welche bei 17 mm Druck bei 185° siedet. Sie besitzt, am meisten in passender Verdünnung, den charakteristischen Geruch der Petersilie. Sowohl Sedanon- wie Sedanolsäure reduciren in alkalischer Lösung Kaliumpermanganat. Bezüglich der weiteren interessanten, von den Verff. gefundenen Thatsachen muss auf die Originalarbeit verwiesen werden, und nur die Schlussergebnisse sollen hier Platz finden. Das aromatische Princip des Sellerieöles scheint das Sedanolid (vom italienischen Sedano, Petersilie), Tetrahydrobutylphtalid, und ein Anhydrid der Sendanonsäure zu sein, wahrscheinlich von folgender Constitution:

$$C_6H_8\left\langle\begin{matrix} CH \,.\, C_4H_9 \\ CO \end{matrix}\right\rangle CO$$

Sedanolid.

$$C_6H_8\left\langle\begin{matrix} C = C_4H_8 \\ CO \end{matrix}\right\rangle O$$

Sedanonsäureanhydrid

Der eigenthümliche Selleriegeruch kommt nicht einer einzigen Substanz, sondern mehreren zu, die ihn in verschiedener Stärke besitzen. So haben folgende Körper, unabhängig von der Sättigung des sechsatomigen, fundamentalen Ringes den charakteristischen Geruch:

$$C_6H_{10}\left\langle\begin{matrix} CH \,.\, C_4H_9 \\ CO \end{matrix}\right\rangle O$$

Hexahydrobutylphtalid.

$$C_6H_8\left\langle\begin{matrix} CH \,.\, C_4H_9 \\ CO \end{matrix}\right\rangle O$$

Tetrahydrobutylphtalid.

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} CH \, . \, C_4H_9 \\ \\ CO \end{matrix}\right\rangle O$$

Butylphtalid.

Diese interessante Thatsache liess die Autoren vermuthen, dass andere Phtalide vielleicht einen ähnlichen Geruch haben möchten. und in der That hatte das Isopropylidenphtalid von Roser[1])

$$C_6H_4\left\langle\begin{matrix} C = C(CH_3)_2 \\ \\ CO \end{matrix}\right\rangle O$$

und noch mehr das durch Einführung von Wasserstoff daraus dargestellte Präparat einen ähnlichen Geruch.

Rosenöl. Ein Schimmel & Co.[2]) bemustertes, in krystallinischem Zustande befindliches Rosenöl wurde als Fälschung und zwar als aus Guajakholzöl mit etwas Geraniumöl bestehend erkannt. Das Guajakholzöl besitzt einen milden, sehr angenehmen theeartigen Geruch, es tritt in Folge dessen im Rosenöl nicht hervor und ist selbst bei ziemlich starkem Zusatz durch den Geruch schwer zu erkennen. Es besteht in der Hauptsache aus einem erst bei 91° schmelzenden Alkohol und hat in Folge dessen die Fähigkeit, schon bei gewöhnlicher Temperatur eine prächtige krystallinische Beschaffenheit anzunehmen. Diese neue Verfälschung des Rosenöles hat F. Dietze[3]) genauer studirt und hierdurch die Angaben von Schimmel & Co. bestätigt und erweitert. Es handelt sich um das schon bei gewöhnlicher Temperatur krystallinische Guajakholzöl, dessen Constanten Dietze wie folgt bestimmte: Spec. Gew. 0,9695 bei 35° (nach Schimmels Aprilbericht 1897 0,968 bei 30°). Optisches Drehungsvermögen im 100 mm-Rohr — 6° 40' bei 35° (nach Schimmel — 6° 30' bei 30°). Säurezahl 1,46. Esterzahl 2,47. Verseifungszahl 3,93. Schmelzpunkt: Bei der Bestimmung im Kapillarröhrchen begann das Oel bei 41° flüssig zu werden und war bei 48° zu einer durchsichtigen Flüssigkeit geschmolzen: Löslichkeit: Das Oel ist sowohl in 90- als auch in 70%igem Spiritus leicht und klar löslich. Verdampfungsrückstand: 22,2%. Es wurde eine genau gewogene Menge Oel so lange im Dampfbade erhitzt, bis der Rückstand nach weiterem halbstündigem Erhitzen um nicht mehr als 0,002 g abnahm. Dass das neue Verfälschungsmittel lediglich aus Guajakholzöl besteht, bezweifelt Dietze, er glaubt vielmehr, dass in demselben neben Guajak-, Geranium- und Rosenöl noch eine andere, fremde Substanz vorhanden sei, weil das Drehungsvermögen ein bedeutend grösseres ist und Guajakholzöl in Spirit. dilut. blank löslich ist, das Fälschungsmittel aber nicht.

---

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1898. XVII. 2776.
2) Octoberbericht 1898. 3) Südd. Apoth.-Ztg. 1898, No. 83 u. 84.

Prüfung von Rosenöl. In diesem Bericht 1897 S. 497 wurde über eine Arbeit von Dietze[1]) berichtet, in welcher derselbe an unverfälschtes Rosenöl die Forderungen stellte, dass die Verseifungszahl desselben nicht über 10 und gleichzeitig die Verhältnisszahl (Säure- zur Esterzahl) nicht über 7 liegen solle. Ferner sollte das specifische Gewicht nicht unter 0,870 und der Erstarrungspunkt (Beginn des Erstarrens) nicht unter 15—20° liegen. Die optische Drehung darf nach Dietze nicht mehr als —1° 30' betragen. Demgegenüber hat der bulgarische Chemiker Raikow[2]) behauptet, dass Dietze's Kriterien den Thatsachen nicht entsprächen. Er hat die Säurenzahlen 0,8—2,7, die Esterzahlen 12,3—18,4, die Verseifungszahlen 13,1—21,1, im Mittel 16,6, die Verhältnisszahlen 5,7—15,4, im Mittel 8,8, ferner die specifischen Gewichte 0,845—0,866 (bei 27,5°), die Erstarrungstemperaturen 14,5—27,2 und das optische Drehungsvermögen —1° 43' bis —3° 28' gefunden. Dietze weist jedoch darauf hin, dass auch die Raikow'schen Oele den von ihm aufgestellten Forderungen bezgl. des specifischen Gewichtes und des Erstarrungspunktes bis auf je eine Ausnahme vollständig entsprächen, dass er aber bei der Ansicht bleiben müsse, dass Rosenöle mit hohen Verseifungszahlen unbedingt verdächtig seien. Dietze machte ferner darauf aufmerksam, dass Raikow nach seiner eigenen Angabe die Rosenöle vor dem Behandeln mit alkoholischer Kalilösung filtrirte, und bewies an einigen Versuchen, dass filtrirtes Rosenöl um etwa 8—14 % höhere Verseifungszahlen zeigt, als das natürliche, unfiltrirte und desshalb stearoptenhaltige Oel. Die vierte Forderung, dass das Drehungsvermögen nicht über —1° 30' liegen solle, liess Dietze fallen, da er derselben schon von vornherein nur geringe Bedeutung zugemessen hatte. Es stehen nunmehr sechs echte, von Dietze untersuchte Rosenöle mit Verseifungszahlen unter 10 den sieben von Raikow beschriebenen Oelen mit höheren Verseifungszahlen gegenüber, so dass diese Frage wohl noch als eine offene zu betrachten ist, während zweifellos die Dietze'schen Angaben über specifisches Gewicht und Erstarrungspunkt durch die Raikow'sche Kritik als bestätigt angesehen werden dürfen.

Zur Prüfung des Rosenöles. Von P. N. Raikow[3]). Verf. weist den ihm von Dietze gemachten Vorwurf, dass er die Verseifung mit filtrirtem Oele ausgeführt habe, wodurch das Stearopten entfernt wurde, zurück. Er hat die Rosenöle bei 35° C. filtrirt, ein Verfahren, dem jedes Rosenöl unterworfen werden müsste, bevor es in den Handel gelange, weil die Destillation der Rosen auf so rohe Weise vorgenommen wird, dass sich in demselben immer kleine Mengen Wasser und Staubpartikel befinden. Durch das Ausfiltriren des Stearoptens bei 18° C. wird die Verseifungszahl nur unbedeutend erhöht. Verf. hatte neuerdings Gelegenheit

1) Südd. Apoth.-Ztg. 1898, No. 22. 2) Chem. Ztg. 1898, No. 17.
3) Chem. Zeitg. 1898, 523.

zur Untersuchung neuer Proben echten Rosenöles aus Kasanlik. Er fand: Specifisches Gewicht bei 27° C. 0,855; Uebersättigungspunkt (Erstarrungspunkt) bei 20,5° C.; Drehung im 100 mm-Rohr bei 25° C. 2°45'; Säurezahl 1,1; Verseifungszahl 15,5; Esterzahl 14,4 und Verhältnisszahl 13. Auch dieses Rosenöl bestätigt die Behauptungen von Dietze[1]) nicht, indem seine optische Activität und Verhältnisszahl fast doppelt und die Verseifungszahl anderthalb mal so gross sind, wie Dietze für ein echtes Rosenöl zulässt.

Oleum Rosae. F. Dietze[1]) theilte mit, dass die Maumené'sche Reaction, welche Duyk[2]) zur Prüfung ätherischer Oele empfohlen hat, auf Rosenöl nicht anwendbar ist, wenigstens lässt sie beim Nachweis von Geraniumöl völlig im Stiche. Die von Dietze untersuchten echten Rosenöle (türkische und deutsches) zeigten eine Erhitzung von 22,0 bis 25,5° C., während Duyk 34,5° angiebt. Türkisches Geranium-Oel (Original-Tersche) zeigte 30,6 bis bis 31,5° und bei anderen Sorten waren die Werthe schwankend; in der Duyk'schen Tabelle ist für Geraniumöl, frei von Kohlenwasserstoffen, die Zahl 25 angegeben.

E. Erdmann[3]) berichtete über einige *Ester des Rhodinols,* des von Eckart zuerst im Rosenöl aufgefundenen Alkohols $C_{10}H_{18}O$. Zur Darstellung derselben liess er das betreffende Säurechlorid in eine abgekühlte Mischung von Rhodinol und Pyridin träufeln. Es bildet sich zunächst ein Additionsproduct von Säurechlorid und Pyridin und beim Erwärmen findet dann die Umsetzung mit dem Rhodinol in Ester und salzsaures Pyridin statt. So wurden u. a. das Butyrat, Isobutyrat, Isovalerianat und Palmitat erhalten. Alle diese Ester des Rhodinols mit Fettsäuren sind flüssig. Die wohlriechenden Eigenschaften dieser Ester schwinden mehr und mehr mit steigendem Molekulargewichte der Säuren. Einen festen Ester bildet dagegen eine Säure der aromatischen Reihe, die Opiansäure. Opiansäurerhodinolester krystallisirt aus Ligroin in centrisch angeordneten weissen Krystallen von Silberglanz, aus Alkohol in langen feinen Nadeln, die in Büscheln anschiessen. Durch Erwärmen mit Kalilauge wird der Ester wieder glatt in Opiansäure und Rhodinol zerlegt.

Die Bestandtheile des Rosenöls. Zur Rhodinolfrage. Zwei Artikel polemischen Inhalts, die sich mit der Frage beschäftigen, wie der Hauptbestandtheil des Rosenöls, der von Eckart zuerst isolirte Alkohol $C_{10}H_{18}O$ genannt werden soll. Während im ersteren Bertram und Gildemeister für Geraniol plaidiren, spricht sich im zweiten Poleck, in dessen Laboratorium Eckart seiner Zeit das Rosenöl eingehend untersuchte, für den von diesem mit Polecks Einverständniss gewählten Namen „Rhodinol“ aus. „Es liegt gar keine Veranlassung und noch weniger“, so erklärt Poleck, „eine Berechtigung Dritter vor, den von Eckart und mir gewählten Namen „Rhodinol“ für den Hauptbestandtheil des

1) Südd. Apoth.-Ztg. 1898. 81. 2) Pharm. Centralh. 1898. 59.
3) Ber. d. d. chem. Ges. 1898. 356.

Rosenöls durch Geraniol zu ersetzen." Poleck verwahrt sich ferner dagegen, dass Tiemann und Schmidt den Namen Rhodinol dem l-Citronellen beigelegt haben, welches nur in geringer Menge im Rosenöl enthalten ist und zwei Atome Wasserstoff im Molekül weniger enthält als das Rhodinol.[1])

Unter einigen reinen *Rosenöl*-Mustern fand Duyk[2]) ein Rhodinol-freies. Derselbe empfiehlt zur Erkennung des reinen Rosenöles die Bestimmung der flüchtigen Säuren (wie bei der Butter). Man verseift mit alkoholischer Natronlauge, zersetzt mit einer geeigneten Säure, destillirt aus 100 cc Flüssigkeit 75 cc ab und titrirt mit $^{1}/_{100}$-Normal-Kalilauge. Von dieser Lauge verbrauchten die flüchtigen Säuren aus 1 g Oel folgende Anzahl cc: Deutsches Rosenöl 9,1, türkisches 8,2, in Brüssel destillirtes 3,8, Palmarosaöl (lemongrass oil) 33,6, Geraniumöl (Afrika) 33,7, französisches 37,8. Duyk spricht ferner dem Stearopten des Rosenöles die Eigenschaften der Paraffine zu, im Gegensatze zu Baur, nach welchem das genannte Stearopten Alkoholcharakter besitzt.

Zur *Isolirung des Geraniols* aus den dasselbe enthaltenden Oelen haben Bertram und Gildemeister[3]) ein neues Verfahren ausgearbeitet, welches sich auf den Charakter dieses Körpers als secundärer Alkohol gründet. In gleicher Weise wie sich Methyl- und Aethylalkohol mit Chlorcalcium unter Bildung von Alkoholaten verbinden, ebenso gelingt es auch, eine Chlorcalciumverbindung dieses Körpers durch inniges Verreiben von feinst gepulvertem Chlorcalcium mit den betreffenden Oelen zu erhalten, indem sich die Mischung zugleich auf 30 bis 40° C. erwärmt. Das erhaltene Product lässt man dann im Exsiccator erkalten und wäscht um das nicht in Verbindung gegangene Oel zu entfernen, mit wasserfreiem Petroläther, Aether oder Benzol aus. Die dann resultirende schneeweisse Masse, aus der Chlorcalciumverbindung des Geraniols und unverändertem Chlorcalcium bestehend, wird mit Wasser zersetzt und das in Freiheit gesetzte Geraniol mit warmem Wasser dreimal gut ausgewaschen, dann abgehoben und im Vacuum der Aether vollkommen abgedunstet. Das so erhaltene Geraniol ist chemisch rein und vollkommen chlorfrei.

Zur Prüfung des Sandelholzöls hatte Conrady[4]) u. a. folgende Reaction angegeben: Reines Sandelöl giebt, wenn man 2 Tropfen zu 7,5 cc einer Mischung von 20 cc Salzsäure und 180 cc Eisessig fügt, nach 12 Minuten eine Gelbfärbung des Gemisches; während verfälschte Oele hierbei eine mehr oder minder starke Rosafärbung geben. Schimmel & Co.[5]) halten Farbreactionen im allgemeinen für unwissenschaftlich, Bonnema[6]) hat dagegen

1) Journ. prakt. Chemie 1897, 56, 515 u. 520.
2) Chem. Ztg. 1898, 954. 3) Journ. f. prakt. Chem. 1897, 507.
4) Vergl. dies. Ber. 1897, S. 501, 5) Schimmels Bericht 1897, April.
6) Pharmaceut. Weekbl. XXXIV 1897, No. 24.

die Conrady'sche Reaction mit Erfolg angewendet; es trat die Tokayerfarbe auf. Bonnema fügt noch hinzu, dass die Farbe beim Erhitzen bordeauxroth wird. Er kam ferner auf die Idee, die Reaction des Vanillins auf Benzaldehyd zur Prüfung des Oels zu verwenden. In einigen Cubikcentimetern Eisessig, welcher 10% Salzsäure enthielt, wurde etwas Vanillin gelöst; zu dieser Lösung wurden 2 Tropfen Sandelöl gefügt. Es trat sofort eine intensive kirschrothe Färbung auf, die beim Erhitzen in dunkles Blauviolett überging. Erhitzt man nicht, so geht die Farbe langsam in Blauviolett über, nach 24 Stunden in Grün. Auch die erhitzte Probe nimmt nach 24 Stunden die grüne Farbe an. Ein Muster Sandelöl, welches sich in 5 Theilen Spiritus dilutus bei 20° nicht auflöste, ergab die Färbung nicht.

Dem *Sandelholzöl* wird neuerdings vielfach mit Misstrauen begegnet und zwar, wie Bush & Co.[1]) mittheilen, vorzugsweise infolge der von einer deutschen Firma angegebenen Daten, die mit ihren eigenen Befunden nicht übereinstimmen. Die grössten Differenzen zeigten sich im Drehungsvermögen. So fand Symes die Drehung im 100 mm-Rohr zu —15,0°, Schimmel & Co. geben —17 bis —20° an, Cripps fand —18,8°, Umney —16 bis —20°, Bush & Co. fanden —10,8 bis —17,7°; die meisten Sandelholzöle zeigen nach Bush & Co. —15,5 und —17°, sehr selten geht die Drehung bis unter —11°. Die von ihnen angegebene Drehung gilt für monochromatisches Licht, während in den anderen Fällen die Lichtquelle nicht mitgetheilt ist. Bei gewöhnlichem Licht würden die Zahlen wesentlich höher sein. Was das specifische Gewicht betrifft, so geben Schimmel & Co. 0,975 bis 0,980 an. Das in England destillirte Oel von ostindischem Sandelholz variirt zwischen 0,970 und 0,980 spec. Gewicht, Diese Grenzen sind nach allem für das specifische Gewicht festzuhalten, während für die Drehung engere Grenzen als —10° bis —20° nicht gezogen werden können. Alle von den Verff. selbst destillirten Oele lösten sich in weniger als dem fünffachen ihres Volumens 70%igen Alkohols bei 20° C.

Sandelholzöl und seine Verfälschungen. W. Dulière[2]) behandelt zunächst im ersten Theil seiner Arbeit die charakteristischen Eigenschaften der Sandelholzöle sowie der Oele, die zuweilen dem Sandelöle absichtlich zugesetzt werden. Oel von Santalum citrinum, stammt von Santalum album aus Ostindien, ist eine nicht oder nur schwach gefärbte Flüssigkeit von fast sirupöser Beschaffenheit, angenehmem Geruch, scharf und bitterem Geschmack. Es zeigt entweder neutrale Reaction oder reagirt schwach sauer. Dichte schwankt zwischen 0,973 und 0,986. Frisch destillirt löst es sich bei 20° in 5 Theilen Alkohol von 70%. Es ist linksdrehend, sein Drehungsvermögen schwankt zwischen 17 und 20°. Westindisches Sandelholzöl. Dieses Oel, das nach Ansicht mehrerer Fabrikanten

1) Chem. and Drugg., V. LI 1897, No. 921.
2) Ann. d. Pharm. 1897, 553.

als eine Mischung von Sandelöl mit Cedern-, Copaiv- oder Gurjunöl betrachtet wurde, ist nach Aussage von Schimmel ein reines Oel, das von einem Baum stammt, dessen botanische Art nicht bestimmt ist, der aber vermuthlich zur Familie der Rutaceen zählt. Dieses westindische Sandelöl ist eine sirupöse Flüssigkeit, dicker als das vorige Oel und auch von wenig angenehmerem Geruch, verharzt leicht an der Luft. Die Dichte beträgt 0,962, ändert sich aber beim Verharzen des Oeles. Frisch erfordert es bei 20° von einem 70%igen Alkohol 80 Theile zur Lösung. Es ist rechtsdrehend (+ 26°). Cedernöl von Juniperus Virginiana ist eine nicht gefärbte Flüssigkeit, beweglich, im Geruch an das Holz erinnernd, das zu den Bleistiften Verwendung findet. Es färbt sich an der Luft gelb, indem es verharzt. In 250 Theilen Alkohol (70%) ist es nicht löslich, wenig löslich ist es in Alkohol von 92%. Die Dichte schwankt nach Schimmel zwischen 0,940 und 0,960, das Drehungsvermögen zwischen —20 und —40°. Cedernöl von Cuba. Nicht gefärbte Flüssigkeit, verharzt rasch an der Luft. Dichte 0,9132, nicht löslich in 300 Theilen Alkohol von 70%. Es ist rechtsdrehend. Kopaivöl. Nicht gefärbt. Dichte 0,900—0,910. Nicht löslich in 300 Theilen Alkohol von 70%. Gurjunöl ist eine bewegliche Flüssigkeit, die sich an der Luft färbt, indem sie verharzt. Dichte 0,920—0,921. Unlöslich in Alkohol von 70%. Linksdrehend (—35%). Fette Oele. Sollten solche als Beimischungen zum Sandelöl Verwendung finden, so würden sie leicht daran erkannt werden, dass einige auf Papier gebrachte Tropfen schliesslich einen Fettfleck zurücklassen. Im zweiten Theile seiner Arbeit giebt Verf. die Verseifungszahlen vom Sandelöl und solchen Oelen, die zum Vermischen desselben in Anwendung kommen, sowie die Berechnung der Menge der beigemischten fetten Oele. Für das Oel aus Santalum citrinum ergab sich die Verseifungszahl 12,6, für westindisches Sandelöl, Cedernöl und Kopaivöl wurde 8,4 gefunden, während die Verseifungszahl von Gurjunöl 5,6 beträgt. Auch wurden die Verseifungszahlen von Gemischen von Sandelöl mit 50% Rizinus- bezw. Olivenöl bestimmt und hieraus der Gehalt an fetten Oelen berechnet, der mit den angewandten Mengen übereinstimmte. Verf. schlägt nun in einem weiteren Theile seiner Arbeit zur Bestimmung der Reinheit des Sandelöles vor, die Menge des in demselben enthaltenen Santatol zu ermitteln [1]). Santalol ($C_{15}H_{25}OH$) wird mit Essigsäureanhydrid in den Ester verwandelt und man bestimmt dann in dem acetylirten Oele mittelst Verseifung die Menge der Essigsäure. Reines Sandelöl erzielt nach den verschiedenen in dieser Richtung angestellten Versuchen einen Gehalt von mindestens 94% Santalol. Ein geringerer Gehalt wird also auf eine Verfälschung hinweisen.

Australisches Sandelholzöl stammt von Santalum cygnorum (Miquel) hat für den Handel vorläufig aber noch keine Bedeutung [2]).

1) Vergl. diesen Bericht 1897, S. 501.
2) Schimmel u. Co., Herbstbericht 1898.

Blüthen-Santalole. Die Firma Heine & Co. in Leipzig stellte früher Versuche an, durch Destillation von ostindischem Santelholzöl über Florentiner Veilchenwurzel ein flüssiges Irisöl zu gewinnen; da aber der starke Santelölgeruch den feinen Irisgeruch nachtheilig beeinflusst, so wurden diese Versuche wieder aufgegeben. Neuerdings stellt dieselbe Firma unter Verwendung von reinem Santalol (ein von den specifisch nach Santelöl riechenden Terpenen, Aldehyden, Estern und Sesquiterpenen befreites Santelöl) in derselben Weise Blüthensantalole her, welche die Gerüche der betreffenden Blüthen rein zur Geltung kommen lassen. Es wird bereits Tuberosen-, Veilchen, Hyacinthen-, Iris-, Orangeblüthen-, Reseda-, Roesn-, Cassia-, Jasmin-, Jonquill-Santalol hergestellt. Dieselben sind in Alkohol leicht und klar löslich; sie eignen sich daher zur Herstellung von Parfümerien, aber auch für Toiletteseifen sind die Blüthensantalole vortrefflich geeignet [1]).

Verfälschtes Sternanisöl ist von John C. Umney [2]) auf dem Londoner Markt angetroffen worden. Die Differenzen zwischen reinen und verfälschten Mustern äussern sich vorzugsweise im specifischen Gewicht und im Schmelzpunkt nach dem Erstarren. Unverfälschte Oele zeigten ein specifisches Gewicht von 0,981 bis 0,982 und einen Schmelzpunkt von 15,8—16,2°, verfälschte ein specifisches Gewicht von 0,894—0,939 und einen Schmelzpunkt von 5,7—115°. Das fragliche Oel wurde mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, wobei ein Petrolöl vom specifischen Gewicht 0,835 zurückblieb. Dieses Verfälschungsmittel war den verschiedenen Mustern des Oels zu 36—56 % zugesetzt gewesen und hatte den Oelen einen mehr oder minder deutlichen Petrolgeruch verliehen.

Sternanisöl. Die vielfach geübte Verfälschung des Sternanisöles mit Petroleum drückt den Erstarrungspunkt nur wenig herunter, verändert aber bedeutend das specifische Gewicht und die Löslichkeit. Reines Sternanisöl besitzt ein specifisches Gewicht von 0,980 bis 0,990 bei 15° und löst sich in 3 Theilen 90 %igen Alkohols klar auf. Oele, die diesen beiden Anforderungen nicht entsprechen, sind als verfälscht, solche, die einen niedrigeren Erstarrungspunkt als + 15° zeigen, als minderwerthig zu betrachten [3]).

Zur Bestimmung des Senföles. E. Haselhoff [4]) hat vergleichende Untersuchungen über den Werth der verschiedenen Bestimmungsmethoden des Senföles angestellt. Sie beruhen auf der Bestimmung des Schwefels oder Stickstoffs im Senföl, und die Methoden, bei denen der Schwefelgehalt ermittelt und daraus der Senfölgehalt berechnet wird; unterscheiden sich dadurch, dass bei dem einen der Schwefel des Senföles als solcher gebunden und als Schwefelsilber oder Schwefelkupfer bestimmt wird, während bei dem anderen Verfahren der Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt

1) Drog.-Ztg. 1898, 834. 2) Chem. and Drugg. Vol LI 1897, No. 913.
3) Schimmel u. Co. Octoberbericht 1898.
4) Ztschr. f. Untersuchung der Nahrungs- u. Genussmittel 1898, 235.

und diese quantitativ ermittelt wird. Haselhoff empfiehlt das letztere Verfahren, welches von V. Dirks angegeben und von A. Schlicht[1]) abgeändert wurde, als das einfachste. Es besteht darin, dass das Senföl in eine Permanganatlösung destillirt, das überschüssige Kaliumpermanganat durch Alkohol zerstört und in dem Filtrat die Schwefelsäure mit Baryumchlorid bestimmt wird; durch Multiplication des gefundenen Baryumsulfats mit 0,425 erhält man die Menge des vorhandenen Senföles.

Schmelzpunkt des Ambraïn. Aus verschiedenen tadellosen und nicht verdächtigen Ambrasorten stellte sich Orlow[2]) Ambraïn dar und fand dessen Schmelzpunkt nicht bei 36° C., wie bisher angenommen, sondern bei 60 bis 61° liegend.

Herstellung von künstlichem Moschus. Terpinol, Terpentinöl, Eukalyptusöl, Bernsteinöl, Retenöl oder eine andere Substanz, welche Terpen-Charakter besitzt, wird mit Alkohol gemischt und in Schwefelsäure von 66° Bé. unter Kühlung und Umrühren gegossen. Nach weiterem sechsstündigem Umschütteln wird das Gemisch in concentrirte Salpetersäure, welche auf 80° C. gehalten wird, gegossen. Die ganze Mischung wird dann etwa 4 Stunden lang auf ca. 70° C. erhitzt und nach dem Abkühlen in eine grosse Menge Wasser gegossen. Der gebildete, amorphe braune Niederschlag wird abgepresst und getrocknet. Er kann gereinigt werden mit heissem Wasser unter Zermahlen in Pulver und dann durch wiederholte Behandlung mit Petroläther oder einem anderen Lösungsmittel, bis eine hellgelbe krystallinische Substanz erhalten wird, welche einen feinen angenehmen Moschusgeruch hat. Engl. Pat. 24, 568. A. Blaile, Zürich[3]).

Darstellung von Moschus. Ein Parfüm oder eine moschusähnliche Substanz wird aus den schweren Oelen oder wachsähnlichen Körpern, die man durch Destillation von Zansibar-Kopal, Bernstein oder Retinharz bei 240—350° C. in Gegenwart von etwas Magnesia erhält, gewonnen, indem man dieselben bei niedriger Temperatur mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure von 60° Bé. oxydirt. Man filtrirt alsdann und neutralisirt mit einer Mischung von Ammoniak und Alkohol, erhitzt zur Verjagung des Alkohols und extrahirt die erhaltene Lösung mit Aether. Nach dem spontanen Verdunsten des Lösungsmittels bleiben die riechenden Stoffe als ölige Substanzen zurück. Engl. Pat. 10535. C. Schmid, Brüssel[4]).

Künstlicher Moschus. Nach einer Erfindung der Fabriques des Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse in Thann i. Els. (D. R.-P. No. 94019) sind Dinitro-methyl-butyl-benzaldehyd: $C_6H(CH_3)C_4H_9(NO_2)_2CHO$, Dinitro-dimethyl-butyl-benzaldehyd: $C_6(CH_3)_2(C_4H_9)(NO_2)_2CHO$ und Dinitro-methyl-methoxyl-butyl-benzaldehyd: $C_6(CH_3)(OCH_3)(C_4H_9)(NO_2)_2CHO$ intensiv nach Moschus riechende Substanzen. Man erhält sie durch

1) Ztschr. f. analyt. Chemie 1891, 30, 661.
2) Chem. Ztg. 1898, Rep. 233. 3) Chem. Ztg. 1898, S. 285.
4) Durch Chem. Ztg. 1898, S. 874.

Nitrirung der entsprechenden Aldehyde, die ihrerseits wieder aus den ihnen zu Grunde liegenden Kohlenwasserstoffen (Butyltoluol, Butylxylol, Metakresolmethyläther) nach bekannten Methoden dargestellt werden. Die neuen Moschuskörper unterscheiden sich bezüglich der Constitution von den bisher bekannten nach Moschus riechenden Trinitrokohlenwasserstoffen (Trinitrobutyltoluol, Trinitrobutylxylol etc.) lediglich durch den Gehalt einer Aldehydgruppe an Stelle einer Nitrogruppe. Weitere nach Moschus riechenden Körper der „Fabriques des Produits Chimiques de Thann et de Mulhouse“ in Thann i. Els. sind das Dinitrobutyltolylazoimid (bei 146° C. schmelzend) und das bei 89° schmelzende Dinitrobutylxylylazoimid:

$$C_6(CH_3)_2(C_4H_9)(NO_2)_2N\langle{N \atop N}$$

Diese Verbindungen werden nach patentirtem Verfahren (D. R.-P. 99256) gewonnen durch Diazotiren von Dinitrobutyltoluidin oder -xylidin, Ueberführen in Perbromid und nachfolgende Ammoniakbehandlung, oder man behandelt das Diazotirungsproduct mit Stickstoffwasserstoffsäure.

Ein neuer Riechstoff. Nach einem der Chemischen Fabrik auf Actien (vorm. E. Schering) in Berlin zugesprochenen Patente (D. R.-P. 96657) lässt sich aus dem Phoron, einem sich beim Behandeln von Aceton mit Aetzkalk bildenden Keton von der Formel $C_9H_{14}O$, bezw. den sich davon ableitenden Ammoniakbasen, wie z. B. Triacetonamin, Triacetondiamin, ein Riechstoff herstellen, der einen dem Geraniol ähnlichen Geruch besitzt und voraussichtlich folgende Constitution hat:

$$\frac{CH_3}{CH_3}\rangle C . CH_2 . CH(OH) . CH_2 . C\langle\frac{CH_3}{CH_3}$$

Das von Heintz[1]) bereits erhaltene Triacetondiamin

$$\underset{NH_2}{(CH_3)_2 : C} . CH_2 . CO . CH_2 . \underset{NH_2}{C : (CH_3)_2}$$

wird mit Natriumamalgam in saurer Lösung zu dem entsprechenden Alkadiamin reducirt und dieses dann der erschöpfenden Methylirung mit Jodmethyl unter Zulauf von Alkalihydrat unterworfen; ausser dem neuen Riechstoffe werden hierbei Trimethylamin, Kaliumjodid und Wasser gebildet. Geht man von dem aus Triacetonamin durch Reduction erhältlichen Triacetonalkamin

$$\begin{array}{ccc} & CH(OH) & \\ H_2C & & CH_2 \\ | & & | \\ (CH_3)_2 = C & & C = (CH_3)_2 \\ & NH & \end{array}$$

1) Liebigs Ann. 1898. 203. 336.

bezw. dessen n-Methylderivat aus, so bildet sich bei der Methylirung zunächst das Jodmethylat, das durch Schütteln mit Silberoxyd in wässeriger Lösung und Kochen der entstandenen Ammoniumhydroxydlösung unter Ringsprengung in einen Körper der Zusammensetzung:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix} \!\!> C . CH_2 . CH(OH) . CH_2 . - (CH_3)_2 \\ | \\ N(CH_3)_2$$

übergeführt wird. Bei abermaliger Methylirung und Zersetzung des Jodmethylats mit Silberoxyd unter Einkochen der Lösung findet dann die gleiche Abspaltung von Trimethylamin unter Bildung des Riechstoffes, wie oben, statt. Der neue Riechstoff ist ein zwischen 178 bis 179° C. übergehendes Oel, das, mit verdünnter Schwefelsäure gekocht, einen Cymol-ähnlich riechenden Körper liefert. In Wasser ist er sehr schwer löslich.

5. *Alkaloide.*

Die Constitution und die Synthese wichtiger Alkaloide [1]).

Zur Extraction von Alkaloiden und anderen chloroformlöslichen Körpern aus zuckerhaltigen Gemengen bedient sich P. Siedler eines ammoniakalischen Chloroforms mit gutem Erfolge. Auch Thoms [2]) hat dieses Verfahren mit gleichem Ergebniss angewendet. Man erhält das erwähnte Chloroform durch Einleiten von trocknem Ammoniakgas in kalt gehaltenes, am besten mit Eis gekühltes Chloroform bis zur Sättigung. Die Erschöpfung ist eine nahezu vollkommene, sobald das zu untersuchende Pulver nach dem Austrocknen in eine Papierhülse eingeschlossen und mit obigem Chloroform extrahirt wird. Bei einem Versuche wurden nach diesem Verfahren aus einem Gemische von 0,061 g Morphinhydrochlorid und 6 g Zucker als Verdampfungsrückstand 0,051 g reines Morphin entsprechend 0,067 Morphinhydrochlorid erhalten.

Nachweis von Alkaloiden mittelst Benzaldehyd und Schwefelsäure. Eine Mischung von 20%iger, alkoholischer Benzaldehydlösung mit Schwefelsäure färbt sich immer mehr oder weniger gelb und geht nach einiger Zeit allmählich von Blassrosa in Violett über. Giebt man in das frische Gemisch nur eine Spur eines Alkaloids, so verursacht dasselbe eine characteristische Färbung, welche nach einiger Zeit allerdings auch in Blassrosa oder Violett übergeht. Diese Erscheinung hat Melzer [3]) näher studirt und für den Nachweis bestimmter Alkaloide herangezogen.

Die Titration der Alkaloide unter Benutzung von Haematoxylinlösung als Indicator, wie sie von verschiedenen Seiten, zuletzt mit beson-

---

1) Pharm. Centralh. 1898. 201. 219, 464, 805.
2) Ber. d. d. Pharm. Ges. 1898.
3) Ztschr. f. analyt. Chemie 1898. 747.

derer Berücksichtigung der Chinaalkaloide von Ekroos[1]) in Vorschlag gebracht worden ist, bietet nach Rusting[2]) insofern Schwierigkeiten, als dem Ungeübten der Farbenumschlag nur schwer mit Sicherheit erkennbar erscheint. Trotzdem empfiehlt auch er das Haematoxylin unter den bereits von Ekroos angegebenen Kautelen, versichert sich vorher aber der richtigen Beobachtung durch folgende Vorversuche: Erst bereitet man sich $^1/_{100}$-Normalalkali und $^1/_{100}$-Normalsäure, wozu ausgekochtes Wasser verwendet wird. Zur Einstellung des Alkali werden in einem Porzellanschälchen einige Körnchen Haematoxylin in einigen Tropfen Alkohol mit einem Glasstabe vertheilt, hierauf 10 cc obiger Säure zugesetzt und mit Alkali zur deutlichen Rosafarbe titrirt. Dann ist vielfach schon 0,5 bis 1 cc Alkali im Ueberschuss vorhanden. Diese Farbe bringt man mit Säure wieder zum Verschwinden und ruft sie so lange wieder zurück, bis man sich vollkommen vom richtigen Uebergangspunkte überzeugt hat. Bequem ist es, sich hierbei zweier Büretten zu bedienen. Ganz anders steht die Sache, wenn man dem Haematoxylin zuerst das Alkali zusetzt; in diesem Falle ist von einem scharfen Uebergange nicht mehr die Rede, und nach der Uebersättigung mit Säure ist jetzt die Flüssigkeit viel dunkler gefärbt. Zum Zwecke der Titrirung des aus einem Extracte gewonnenen Alkaloids wird dieses in etwa 15 Tropfen Alkohol (90 %ig) gelöst und nun $^1/_{100}$-Normalsäure zugefügt, von welcher bei Belladonnaextract 10 cc, bei Aconitextract und Hyoscyamusextract 5 cc hinreichend sind. Man giesst nun den Inhalt des Kölbchens in ein Porzellanschälchen, worin das Haematoxylin auf die angegebene Weise vertheilt ist, und titrirt mit Alkali möglichst schnell zurück. Sobald sich hierbei eine rosa Farbe zeigt, spült man das Kölbchen mit dem Schaleninhalte aus, giesst in das Schälchen zurück und titrirt nach der Reaction mit Säure oder Alkali zu Ende. Durch öfteres Zufügen von je einem Tropfen Alkali oder Säure kann man dann den Farbenumschlag mit unzweifelhafter Sicherheit feststellen.

Ueber einige Alkaloid-Bestimmungen; von N. Rusting[3]).

Beiträge zur Aetiologie der Alkaloidreactionen. Die sogen. Vitalische Reaction und ihre Verwerthung zur Constitutionserschliessung von Alkaloiden; von Hermann Kunz-Krause[4]).

Ueber das Verhalten von Alkaloiden gegen einige neue Alkaloidreagentien. Von Interesse sind die Arbeiten von Brunner[5]), welcher über einige neue Alkaloidreagentien berichtete Es sind dies: Chloral, Bromal, Paraldehyd, Furfurol und Orthonitrophenylpropiolsäure, welche sich — wie Aufrecht[6]) durch Nachprüfungen bestätigen konnte — in der Hauptsache als überaus empfindliche Identitätsreagentien erwiesen haben. Das Verhalten verschiedener Alkaloide gegen die genannten Reagentien wird in umstehender Tabelle angegeben:

1) Pharm. Ztg. 1894. No. 64. 2) Pharm. Centralh. 1898. No. 33.
3) Pharm. Centralh. 1898. 603.
4) Naturforscher-Vers. 1898. Düsseldorf. Apoth.-Ztg. 1898. 811. 820.
5) Schweiz. Wochenschr. 1898. No. 22 6) Pharm. Ztg. 1898. No. 50.

Alkaloid-reagens	Chloral	Bromal	Paraldehyd	Furfurol	Orthonitrophenyl-propiolsäure.
Alkaloid .	ein kleines Kryställchen Chloralhydrat und 15 gtts. Schwefelsäure werden vorsichtig mit der Substanz erwärmt	man operire mit Bromaldehyd in gleicher Weise wie mit Chloral	man füge zu der Substanz einen Tropfen Paraldehyd und fünf Tropfen Schwefelsäure	man füge 4 bis 5 Tropfen einer frisch bereiteten Lösung von zwei Tropfen Furfurol in 10 cc. conc. H_2SO_4 (?)	man füge zu der Substanz 4 bis 5 Tropfen einer Lösung von Orthonitrophenylpropiolsäure in 100 cc H_2SO_4
Morphin .	grasgrün; fügt man alsdann Wasser und Soda im Ueberschuss zu: weinroth	wie mit Chloralhydrat	orange	lebhaft roth, beim Erhitzen olivgrün	beim Erhitzen violett (?)
Codeïn . .	grasgrün	grün, dann blau	do.	roth	beim Erhitzen violett
Apomorphin	do.	blaugrün	violett oder roth (?)	beim Erwärmen roth, schliesslich grün	violett
Narcotin .	erst grün, dann roth oder violett	wie Chloral	wie Chloral	wie Chloral	wie Chloral
Narceïn . .	erst röthlich, dann braun oder rothbraun	do.	do.	do.	do.
Papaverin .	violett, beim Erwärmen in Rosaroth übergehend	wie mit Chloral	gelblichroth, schliesslich roth	beim Erwärmen violett	violett, beim Erwärmen: röthlich
Thebaïn .	sämmtliche Reagentien geben Rothfärbung, ähnlich wie mit Schwefelsäure allein.				
Chinin . .	Giebt keine charakteristischen Reactionen				
Strychnin, Atropin .	hellgelb; im Uebrigen wenig charakteristisch				
Solanin . .	rothbraun	rothbraun oder blau	orange	gelblichbraun	gelblich
Colchicin .	keine charakteristischen Reactionen				
Veratrin .	roth	roth	beim Erwärmen rothbraun	erst gelb, dann grün	wie mit H_2SO_4 allein
Pikrotoxin .	roth	gelblichroth	gelb, beim Erwärmen röthlich	gelb, später rothbraun	röthlich, dann olivengrün

Die Furfurolreaction tritt am deutlichsten zu Tage, wenn man zu der nicht zu stark verdünnten Alkaloidlösung, welcher in oben beschriebener Weise Furfurol hinzugesetzt worden ist, 5 cc concentrirter Schwefelsäure hinzufliessen lässt. Verfährt man hingegen genau nach den Angaben Brunners, so entsteht beim Mischen von Furfurol mit Schwefelsäure augenblicklich eine Braunfärbung, welche die Reaction nur wenig zur Geltung kommen lässt. Als schärfste Alkaloidreagentien erweisen sich Chloralhydrat und Paraldehyd, welches letztere in Verbindung mit concentrirter Schwefelsäure, beim Morphin beispielsweise, eine prächtige Orangefärbung giebt.

Zum *Trocknen von Alkaloiden* bei chemisch-analytischen Arbeiten hat Cowley [1]) eine Vorrichtung angegeben, mittelst welcher die Alkaloide in der Weise getrocknet werden, dass sie in einem passenden Gefässe in einer Chlorcalciumlösung auf 110° erhitzt werden, wobei gleichzeitig ein durch Aetzkalk getrockneter Luftstrom durch den Apparat gezogen wird.

Die Anwendung von Gerbsäure zur Isolirung der Alkaloide; von Kippenberger [2])

Alkyl-Wismuthjodide. Mit Lösungen von Wismuthsalzen geben Alkyl-Ammonjodide je nach der Menge der in ihnen vorhandenen Alkylradicale und der Art der Salze hellere und dunklere Niederschläge. A. B. Prescott [3]) studirte neuerdings verschiedene hierher gehörige Ausscheidungen und kam zu dem Resultat, dass Wismuthjodide mit organischen, stickstoffhaltigen Basen Stoffe ausscheiden, die in Bezug auf ihre Eigenschaften sehr interessant, übrigens aber nicht charakteristisch genug sind, um zur Unterscheidung der Alkaloide zu dienen, wenngleich sie werthvollere Merkmale geben als die durch das sog. Mayer'sche Reagens bewirkten Reactionen.

Neue Beiträge zur quantitativen Bestimmung von Alkaloiden in pharmaceutisch wichtigen Präparaten; von C. Kippenberger [4]).
Die Anwendung von Jod-Jodkaliumlösung zur Isolirung der Alkaloide [5]).

Stickstoffwasserstoffsaure Salze organischer Basen stellte H. Pommerehne [6]) dar. Er bereitete sich zunächst Stickstoffwasserstoffsäure nach dem Verfahren von Dennstedt und Göhlich und erhielt ca. 100 g einer Säure von 1,3 % N_3H. Die dargestellten Salze waren folgende: Stickstoffwasserstoffsaures Strychnin: $C_{21}H_{20}N_2O_2,N_3H + H_2O$, schöne, seidenglänzende, jedoch nicht sehr beständige Nadeln. Stickstoffwasserstoffsaures Brucin, mit 3 Mol. Wasser krystallisirende Nadeln. Stickstoffwasserstoffsaures Chinin, ohne Wasser krystallisirend, und stickstoffwasserstoffsaures Codein,

1) Chem. and Drugg. Pharm. Ztg. 1898. 880. Abbldg.
2) Naturforscherversammlung 1898. Düsseldorf durch Apoth.-Ztg. 1898, 820.
3) Pharm. Review. 1897. 219.
4) Nach einem Vortrage des Verfassers, gehalten auf der 70. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte, Düsseldorf 1898.
5) Apoth.-Ztg. 1898. 664. 6) Archiv der Pharm. 1898. Bd. 236. Heft 6 u. 7.

2 Mol. Wasser enthaltend, ziemlich unbeständig. Stickstoffwasserstoffsaures Morphin liess sich nicht darstellen. Nachdem Verf. so gezeigt hatte, dass die Stickstoffwasserstoffsäure mit einigen sauerstoffhaltigen Basen krystallisirbare, wenn auch nicht allzu beständige Verbindungen eingeht, prüfte er noch das Verhalten einiger sauerstofffreier Alkaloide. Es gelang ihm indessen nicht, mit einem dieser Körper ein gut krystallisirendes Salz zu erhalten.

Guajakolsulfosaure Salze von Alkaloiden, welche frei sind von dem wenig angenehmen Geruche und der ätzenden Wirkung des Guajacols und therapeutische Verwendung in beträchtlichen Mengen erlauben, werden wie folgt dargestellt. Guajakolsulfosäure wird erhalten, indem man Guajacol mit Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhitzt, mit Wasser verdünnt, ein Alkali- oder Erdalkalisalz bildet und dann die Sulfosäure durch eine passende Mineralsäure freimacht (vergl. d. Ber. S. 335). Die Sulfosäure wird dann mit einem Alkaloid, wie Chinin, Cinchonin etc. verbunden, entweder mit 1 Molekül, um ein neutrales Salz, oder mit $^1/_2$ Molekül, um ein saures Salz zu bilden. Die Vereinigung wird durch Verdampfen von Lösungen der Alkaloide in verdünnter Guajacolsulfosäurelösung bewirkt, oder indem man ein Metallsalz der Guajacolsulfosäure auf ein Alkaloidsalz wirken lässt. Diese Producte verbinden die antipyretischen Eigenschaften des Alkaloids mit den antiseptischen und antifebrilen des Guajacols. Engl. Pat. 8227. G. L Schaefer, New-York [1]).

Einige Ketonbasen, stickstoffhaltige Verbindungen mit stark basischen Eigenschaften, welche durch das Vorhandensein der Ketongruppe CO zugleich den Character von Ketonen tragen, besprach E. Schmidt [2]). Das Trimethyl-Acetonyl-Ammoniumchlorid, das Pyridylacetonylchlorid, das Trimethyl-Acetophenyl-Ammoniumbromid und das Pyridyl-Acetophenylbromid lieferten bei Einwirkung von Hydroxylamin Oxime, sie lassen sich im Sinne der Beckmannschen Umlagerung in isomere Basen nur dann verwandeln, wenn man Phosphorpentachlorid anwendet. Gegen Agentien verhalten sich die obigen Ketoxine nach mancher Richtung verschieden. Die physiologische Wirksamkeit der Körper wurde von H. Meyer geprüft. Es gelangten die Chloride resp. Bromide zur Untersuchung: 1 Coprin (Trimethyl-Acetonyl-Ammoniumchlorid); Wirkung curareartig, zuerst eine centrale, vom Gehirn absteigende Narkose. — Coprinoxim; Wirkung wie bei Coprin, ausserdem Speichel- und Schweisssecretion, Darmperistaltik etc. Phenylcoprin wirkt wie Coprin, Phenylcoprinoxim wirkt nur stark curareartig. Pyridylaceton zeigt mässige Curarewirkung. Bei Pyridylacetoxim überwiegt die centrale betäubende Wirkung. Pyridylacetophenon ruft Krämpfe und Athemlähmung hervor; Curarewirkung fehlt. Pyridylacetophenoxim zeigt neben der narkotischen auch Curare-

1) Durch Chem.-Ztg. 1898, S. 742.
2) Archiv der Pharm. Bd. 236. 1898. Heft 5.

wirkung. Strychninacetophenon wie dessen Oxim wirken lähmend aber nicht krampferregend wie Strychnin.

Bebeerin und Buxin betitelt sich eine von M. Scholtz[1]) veröffentlichte Arbeit, in welcher zunächst auf die Uebereinstimmung zwischen dem aus Botryopsis platiphyllos St. Hil. isolirten Pesolin und dem aus Nectandra Rodiaei dargestellten Bebeerin hingewiesen wird. Auch das in Buxus sempervirens aufgefundene Buxin wurde für identisch mit Bebeerin erklärt. Zur Entscheidung dieser Identität stellte Verf. zunächst aus dem käuflichen Bebeerin durch Extrahiren mit Methylalkohol das Alkaloid in reinem Zustande dar und zwar in einer bisher noch nicht bekannten Modification, nämlich in Krystallen, die bei 214° schmolzen, sich in Chloroform und Aceton lösten, aus diesen Lösungsmitteln aber bei deren Verdunsten in amorphem Zustande und mit niedrigerem Schmelzpunkte abgeschieden wurden. Das Bebeerin besitzt die Zusammensetzung $C_{18}H_{21}NO_3$. Der Verf. stellte aus dem Bebeerin ein Jodmethylat, ferner ein Acetyl- und ein Benzoylderivat dar. Bei der Destillation mit Zinkstaub bildete sich u. a. o-Kreosol. Bei der Oxydation mit Permanganat wie mit Chromsäure wurde die Base zerstört: schwache Salpetersäure gab Nitroverbindungen von noch unbekannter Zusammensetzung, Ferricyankalium in alkalischer Lösung endlich gab als Oxydationsproduct eine gelbe Base, die 2 H weniger und 1 O mehr enthält als Bebeerin. Bei der Oxydation mit Wasserstoffhyperoxyd entsteht u. a. eine Säure der Formel $C_{18}H_{17}NO_7$ und der dieser Säure entsprechende Aldehyd. — Auch eine Verbindung mit Xylylenbromid stellte Verf. dar und schliesst hieraus, dass das N-Atom nicht an einen aromatischen Rest gebunden sein kann. Das Buxin zeigte die oben erwähnte Eigenschaft, sich in Methylalkohol zu lösen und daraus krystallinisch abzuscheiden nicht, daher hält es der Verf. mit dem Bebeerin nicht für identisch.

Zum Nachweis des Chinins mittelst der Thallieochinprobe verwendet Pollaci[2]) statt anderer Oxydationsmittel Bleisuperoxyd. 0,01 g der zu untersuchenden Verbindungen mit 1 cc Wasser und zwei Tropfen H_2SO_4 versetzt, geben die Fluorescenz, welche die Gegenwart von Chinin anzeigt. Fügt man hierzu ein erbsengrosses Stück Bleioxyd, erwärmt unter Umschütteln, fügt noch 3—4 cc Wasser hinzu, lässt absitzen und überschichtet mit Ammoniak, so erscheint bei Gegenwart von Chinin ein smaragdgrüner Ring.

Der Nachweis von Chinin- und Morphinsalzen mittelst Lysidin lässt sich nach Candussio[3]) vielleicht auf folgende Beobachtungen gründen. Eine gesättigte, wässrige Lösung von Chininsulfat oder β-Chinin mit etwas Chlorwasser oder Chlorgas versetzt und hierauf tropfenweise mit einer 2%igen Lysidinlösung behandelt, nimmt eine prachtvolle goldgelbe Färbung an, deren Ent-

1) Arch. der Pharm. 1898; Bd. 236. Heft 7. 2) Chem. Centralbl.
3) Chem. Ztg. 1898. No. 72.

stehung durch einen Chlorüberschuss erschwert oder verhindert wird. Diese Reaction kommt nicht zu Stande, wenn das Chinin oder β-Chinin durch ein anderes Chinaalkaloid, oder durch Codeïn, Cocaïn, Sparteïn, Coffeïn, Theobromin, Digitalin, Veratrin, Piperin, Koussin, Strychnin, Aconitin, Agaricin, Santonin, Pikrotoxin, Atropin oder Morphin ersetzt ist. Die durch Zusatz von Chlor gelb gefärbte Morphinlösung nimmt durch Hinzufügung von Lysidin eine braune, durch Versetzen mit Ammoniak die bekannte rothe Färbung an.

Ueber die *Empfindlichkeit der Chromatprobe bei der Untersuchung von Chininsalzen* berichtete J. E. de Vrij [1]).

Ueber glycerinphosphorsaures Chinin. Während die Wirkung der meisten Chininsalze wohl ausschliesslich auf ihrem Chiningehalte beruht, und die verschiedenen Säuren nur die Löslichkeitsverhältnisse abändern, beansprucht nach Moncour [2]) das glycerinphosphorsaure Chinin ein doppeltes Interesse, indem sich der Wirkung des Chinins die der Säure zugesellt. Bekanntlich bietet die Glycerinphosphorsäure [3]), welche im Lecithin enthalten ist und in mannigfacher Beziehung zur Nervensubstanz steht, den Phosphor in natürlicher und assimilirbarer Verbindung, welche die Ernährung beschleunigt und Nervendepressionen zu bekämpfen geeignet ist. Bislang existirte ein glycerinphosphorsaures Chinin als chemische Verbindung im Handel überhaupt nicht, die Präparate dieses Namens waren nur Gemische von Chininsalzen mit Glycerin und geringen Mengen Glycerinphosphorsäure. Zur Darstellung einer reinen chemischen Verbindung kann man nach Verf. zwei Wege einschlagen: 1) Neutralisation einer titrirten Lösung von Glycerinphosphorsäure mit einer äquivalenten Menge Chinin oder 2) doppelte Umsetzung zweier Salze, also einer Chininsalzlösung mit glycerinphosphorsaurem Calcium. Beide Methoden liefern die Verbindung in Form feiner, weisser Nädelchen, deren Anblick an den des officinellen Chininsulfates erinnert. Das Chininglycerinphosphat ist geruchlos und schmeckt bitter, doch weit weniger bitter als Chininsulfat. Es ist in Wasser, selbst in siedendem, wenig löslich; 100 Th. Wasser von 15° C. lösen 0,5 Th., 100 Th. siedendes Wasser 1 Th. der Substanz auf; 100 Th. 95%igen Alkohols lösen in der Kälte kaum 3 Th., während siedender Alkohol die Verbindung in jeder Menge aufnimmt. Auch in Glycerin löst sie sich, und zwar um so leichter, je concentrirter dasselbe ist. Die heiss gesättigte Lösung in Glycerin bildet beim Abkühlen eine Gallerte, die bei gelinder Wärme wieder flüssig wird. In Aether ist die Verbindung unlöslich. Die geringe Löslichkeit des Präparates in Wasser betrachtet Verf. weder als ein grosses Hinderniss für die medicinische Anwendung, noch für die Absorption desselben im Organismus, da schon sehr geringe Mengen

1) Nederl Tijdschr. voor Pharm. en Toxicol. 1898, Mai.
2) Journ. de Pharm. et de Chim. 1898. VII. 384
3) Vergl. dies. Ber. S. 291 u. 292.

organischer oder Mineralsäuren (Citronensäure, Salzsäure) genügen, um relativ reichere Lösungen zu erzeugen. Weder durch Verdünnung seiner Lösungen, noch durch Einwirkung der Hitze wird das Präparat verändert, im Gegensatz zu den leicht veränderlichen Lösungen der übrigen Glycerinphosphate. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 145° C. Der Verf. giebt der Verbindung folgende Formel:

$$O = P \begin{cases} O \,.\, C_3H_7O_2 \\ OH \,.\, C_{20}H_{24}N_2N_2 \\ OH \,.\, C_{20}H_{24}N_2O_2 \end{cases} + 4H_2O$$

Er fasst dieselbe demnach als basisches Chininglycerinphosphat auf. Der Chiningehalt kommt dem des officinellen Sulfates fast gleich. Zur Identificirung der Substanz kann man sich der Reactionen auf Chinin und auf Glycerinphosphorsäure bedienen. Mit Chlorwasser und Ammoniak giebt sie die Grünfärbung des Chinins, mit Bromwasser und verdünntem Ammoniak liefert sie die Rothfärbung, welche auf Zusatz von concentrirtem Ammoniak in Grün umschlägt. Die Glycerinphosphorsäure wird durch den Umstand charakterisirt, dass sie weder durch Molybdänlösung, noch durch Magnesiamixtur, noch durch Uranlösung gefällt wird, während nach dem Veraschen die entsprechenden Niederschläge entstehen. Die genaue quantitative Analyse führt Verf. in folgender Weise aus: Zur Wasserbestimmung wird eine bekannte Gewichtsmenge des Salzes bei 100° C. getrocknet. Darauf löst man in mit wenig Salzsäure angesäuertem Wasser, fällt das Chinin mit Alkalilauge, wäscht aus, trocknet und wägt den Niederschlag. Das Filtrat wird eingedampft und nach Zusatz von Kaliumcarbonat und Nitrat verascht. Die Asche wird mit Wasser aufgenommen, und in bekannter Weise die Phosphorsäure gefällt. Aus dem Gewicht der Phosphorsäure berechnet man den Gehalt an Glycerinphosphorsäure.

Zur *Prüfung von Chininum glycerophosphoricum* [1]) schlägt Falières [2]) folgende Reactionen vor: Die schwach alkoholische Lösung darf durch Oxalsäure nicht gefällt werden (Kalk); beim Erhitzen mit KOH oder NaOH soll sich kein Ammoniak entwickeln. Ausserdem ist durch Titration mit $^1/_{10}$-Normal-KOH und Phenolphtaleïn als Indicator der Procentgehalt an Glycerinphosphorsäure zu ermitteln. 1 cc $^1/_{10}$-Normal-KOH entspricht 0,0086 g Glycerinphosphorsäure.

Die Darstellung des Chininum hydrochloricum geschieht bekanntlich fabrikmässig meist durch Umsetzung von Chininsulfat mittelst Baryumchlorids. Da hierbei eine Verunreinigung des Präparates durch Baryumsalz nicht ausgeschlossen ist (?) empfiehlt Vitali [3]) folgende Methoden: Monochlorhydrat des Chinins. Es werden in der Wärme getrennt 17 Th. Kaliumchlorid und 100 Th.

1) Pharm. Ztg. 1898. No. 21.
2) Bull. de Pharm. de Bord. durch Oesterr. Ztschr. f. Pharmacie. 1898.
3) Pharm. Post d. Pharm. Ztg. 1898. S. 481.

basisches Chininsulfat in Wasser aufgelöst, die Lösungen gemischt, auf dem Wasserbade bis zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit siedendem 95 %igem Alkohol ausgezogen. Sollte die alkoholische Lösung leicht gelblich gefärbt sein, dann müsste man dieselbe mit Thierkohle entfärben. Die alkoholische Lösung wird durch Eindampfen vom Alkohol befreit, wobei man als Rückstand das reine Chinin. hydrochloric. erhält. Das gleichzeitig gebildete K_2SO_4 löst sich nicht in Alkohol. Bichlorhydrat des Chinins. Wendet man bei dem oben beschriebenen Vorgange an Stelle des basischen Chininsulfats, Chininbisulfat an, so entsteht bei der beschriebenen Behandlung das Bichlorhydrat. Auf 100 Th. chemisch reinen Chininbisulfats werden 25,4 Kaliumchlorid angewendet, wobei die Zersetzung folgendermaassen vor sich geht: $C_{20}H_{24}N_2O_2 . H_2SO_4 + 2KCl = K_2SO_4 + C_{20}H_{24}N_2O_2 2HCl$. Die alkoholische Lösung scheidet, theilweise eingedampft, beim Stehen das Bichlorhydrat in schönen grossen Krystallen aus. An der Stelle des Kaliumchlorides kann in beiden Fällen auch Natriumchlorid angewendet werden und zwar zum basischen Chininsulfate auf 100 Th. 13,146 und zum saueren Chininsulfat auf 100 Th. 24,35 Natriumchlorid.

Chininum hydrochloricum-Stibium pentafluoratum beschreibt Redenz als hellgelbe, in heissem Wasser und Alkohol lösliche Krystalle, welche bei 213 bis 214° C. schmelzen und die Zusammensetzung $C_{20}H_{24}N_2O_2 . HCl . SbF_5$ besitzen. Anwendung hat das Präparat nicht gefunden [1]).

Chinin-sulfocreosotat als Antisepticum. Tarozzi [2]) berichtete über Versuche, die er mit gedachtem Salze (die Säure entsteht beim Aufeinanderwirken von Kreosot, das nach Müller als Aethyloxykresylsäure angesehen werden kann, und Schwefelsäure) angestellt hat. Ochsenfleisch, in eine 2 %ige Lösung des Salzes getaucht, blieb tagelang bei 15—18°, ja selbst bei höherer Temperatur geruchlos, Milch gerann, ebenso behandelt, selbst nach etwa zwei Wochen nicht und roch nicht. Urin entwickelte kein Ammoniak. Tarozzi glaubt, dass die gedachten Eigenschaften des 59 % Chinin enthaltenden Präparates es als Antisepticum wohl empfehlenswerth machen. In reinem Zustande bildet das Salz gelbe glänzende Schüppchen, die sich nicht in Alkohol, leicht in Wasser lösen, trotzdem seine Theilchen eine grosse Molekularanziehungskraft haben, die die Löslichkeit zuerst etwas erschweren. Der Geschmack ist bitter und erinnert an Rauch. Mit einem Ferrosalz giebt es sofort ein tiefdunkelviolettes Präcipitat. Baryumsalze geben keine Reaction, während Ammoniak Chinin ausscheidet. Für den therapeutischen Gebrauch dürfte stets die absolut haltbare Lösung des Salzes zu empfehlen sein. Tarozzi schätzt die Maximaltagesdosis auf 1 g und erwähnt noch, dass nach Malacrida subkutane Injectionen vortrefflich vertragen werden.

---

1) Bericht von Zimmer u. Co. Frankfurt a. M. d. Ph. Centralh. 1898. I.
2) Boll. chim. farm. 1898. 390.

Chininum tannicum. Zur Aufnahme in das D. A. B empfiehlt O. Langkopf die Vorschrift von de Vrij [1]), welche nach seinen Erfahrungen ein tadelloses Präparat liefert. Die Vorschrift lautet: „Ein inniges Gemisch von 8,0 Chinin. pur. und 17,0 Acid. tannic. werden mit 16 cc (= 12 g) Spiritus 95 % zu einer Pillenmasse angestossen. Die Masse ist in Stängelchen auszurollen, an der Luft zu trocknen und schliesslich zu zerreiben." Die Selbstbereitung ist lohnend.

Ein *neues Chininderivat* wird dargestellt, indem man Chininhydrochlorid in einer Mischung von Alkohol und Wasser löst und die Lösung mit ozonisirtem Gas behandelt, bis mit Alkalien keine Fällung mehr eintritt. Das neue Präparat ist ein amorphes Pulver von gelblicher Farbe, sehr löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol, hat saure Reaction und entspricht der Formel $C_{19}H_{20}N_2O_5$. Erich Langheld, Steglitz. Amer. Pat. 605491 [2]).

Euchinin, bekanntlich der Aethylkohlensäureester des Chinins wurde von Tichomirow [3]) näher untersucht und charakterisirt. Es ist ein krystallinisches Pulver, anfangs geschmacklos, in Wasser schwer löslich, welches sich in angesäuertem Wasser mit grünlicher Farbe auflöst und fluorescirt; es ist leicht löslich in Alkohol und Chloroform, schwer in Aether. Die allgemeinen Alkaloidreactionen theilt es mit dem Chinin, nur mit Dragendorffs Reagens (Jod-Wismuth-Jodkali) giebt es keinen Niederschlag. Auch die Specialreactionen des Chinins sind gemeinsam bis auf die Herapathitreaction, die das Euchinin nicht giebt. Was die therapeutische Bedeutung des Euchinins betrifft, so ist Verf. auf Grund practischer Erfahrungen zu derselben Ansicht wie C. v. Noorden gelangt. In 1½—2facher Menge wie Chinin angewandt, hat es die nämliche Wirkung, nur dass es vom Magen besser vertragen wird und kein Ohrensausen verursacht.

Die Existenzberechtigung des Euchinins; von F. v. Konek [4]). A. Sztankay hatte behauptet, dass Euchinin schon durch kaltes Wasser in Alkohol, Kohlensäure und gewöhnliches Chinin zerfiele, mithin ein ganz werthloses Präparat wäre, welches jeder besser durch das billigere gewöhnliche Chinin ersetzen könnte. Seine Behauptung stützt er auf die Beobachtung, dass beim Versetzen wässriger Euchininlösungen mit Alkali und Jod ein Jodoformgeruch auftritt, dessen Entstehung er dem Zerfall des Euchinins zuschreibt. Verf. führt nun aus, dass diese Beobachtung oberflächlich und die daraus gezogenen Schlüsse unrichtig seien. Euchinin ist nicht nur gegen kaltes Wasser beständig, sondern lässt sich aus siedendem Wasser unverändert umkrystallisiren. Versetzt man nun die Filtrate nach dem Abkühlen mit Alkali und Jod, so tritt hier und da ein schwacher Jodoformgeruch auf, welcher aber

1) Pharm. Ztg. 1895. No. 25. 2) Chem. Ztg. 1898, S. 545.
3) Farmazeft. 1898. 6. 651.
4) Ungar. natw. Ver., durch Chem Ztg. 1898, S. 362; vergl. Apoth. Ztg. 1897. S. 75, 195, 406.

dem im gewöhnlichen Kali hydr. alcohole dep. noch vorhandenen Alkohole, nicht aber dem Euchininzerfalle seine Entstehung verdankt; denn löst man Kalihydrat in Wasser, erwärmt und fügt etwas Jod hinzu, so ist Jodoformgeruch deutlich wahrnehmbar. Versetzt man Euchininlösungen mit Soda und Jod, so ist Jodoform auch durch Geruch nicht wahrnehmbar. Es entsteht durch die Einwirkung alkalischen Jodes auf Euchininlösungen ein gelber, amorpher, jodhaltiger und ätherlöslicher Körper, welcher sich aber unter dem Mikroskope von dem charakteristischen Jodoformtäfelchen leicht unterscheiden lässt. Jodoformkrystalle erhält man aber noch bei einer Verdünnung von 1 Alkohol auf 1000 Wasser. Zerfielen also nur 5 bis 10 % Euchinin in der angedeuteten Weise, so müsste Jodoform nicht nur durch den Geruch nachzuweisen sein, sondern in Krystallen. Im Allgemeinen sind die Kohlensäureesterderivate des Chinins ganz merkwürdig beständige Verbindungen.

Eine Identitätsreaction des Chinidins; von S. Vreven[1]). Die Zugehörigkeit eines der vier Hauptalkaloide der Chinarinde, Chinin, Chinidin, Cinchonin, Cinchonidin, zur Gruppe I — Chinin, Chinidin — oder Gruppe II — Cinchonin, Cinchonidin —, lässt sich durch Reactionen leicht ermitteln. Weit schwieriger ist eine Unterscheidung der einzelnen Alkaloide der beiden Gruppen. Sind, wie es sehr oft vorkommt, nur geringe Mengen der zu untersuchenden Substanz vorhanden, so ist eine Identificirung des Chinins oder Chinidins nicht gut möglich, da die Schmelzpunkte der trockenen Körper nur 1,3° auseinander liegen, ebenso die Erscheinungen bei der Oxydation und Reduction fast analog sind, hingegen dort, wo mit Sicherheit zwischen beiden unterschieden werden könnte, Löslichkeit und optisches Drehungsvermögen, unbedingt grössere Substanzmengen erforderlich sind. Verf. glaubt nun in dem Verhalten der reinen Alkaloide dem Marméschen Reagens gegenüber ein hervorragendes Mittel zur Identificirung des Chinidins gefunden zu haben. Man löst wenig Chinidin, etwa die Gewichtsmenge eines Leinsamen, in 5 g schwach mit H_2SO_4 angesäuerten Wassers auf. Giebt man zu dieser Lösung Marmésches Reagens (Cadmium-Kaliumjodür) hinzu und schüttelt einen Augenblick, so entsteht ein flockiger Niederschlag, der nach einigen Minuten anscheinend amorph, unter dem Mikroskop betrachtet, in ein Haufwerk feiner zu Büscheln vereinigter Nadeln übergegangen ist. Nach einer gewissen Zeit erscheinen, gemischt mit jenen feinen Nadeln, andere breite Krystalle, die sich durch Zahl und Grösse markiren. Chinin, Cinchonin und Cinchonidin liefern, ebenso behandelt, Krystalle, die unter dem Mikroskop betrachtet, sich scharf durch ihr Aussehen von dem Reactionsproduct des Chinidins unterscheiden, vor allem treten bei ein und demselben Präparat nie Krystalle verschiedener Form auf. Die Reaction ist unbrauchbar, sobald ein Gemenge der Alkaloide vorliegt.

---

1) Annal. de Pharm, XXX. 466.

Isomere Basen des Cinchonins. Nach verschiedenen Untersuchungen geht das Cinchonin in isomere Verbindungen über, wenn es entweder mit starken Säuren erwärmt oder in Halogenwasserstoffadditionsproducte verwandelt und aus diesen die Halogenwasserstoffsäure wieder abgespalten wird. Cordier[1]) hat neuerdings untersucht, ob, wie nach den Untersuchungen Hesses bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure, so auch bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Cinchonin, eine Umlagerung stattfindet. Dies ist in der That der Fall. Während aber nach Hesse durch Salzsäure α-Isocinchonin und Pseudocinchonin entstehen, konnte Verf. bei der Bromwasserstoffsäure neben diesen beiden noch δ-Cinchonin nachweisen. Wiederholt aus heissem Aether umkrystallisirt, zeigte das δ-Cinchonin den constanten Schmelzpunkt 144°. Das neutrale Chlorhydrat $C_{19}H_{22}NO . HCl + H_2O$ krystallisirt in Prismen und schmilzt bei 212,5°.

O. Hesse[2]) berichtete über *Hydrocinchonin,* welches das Cinchonin im käuflichen Sulfate begleitet und daraus erhalten werden kann, indem man das käufliche Cinchoninsulfat in concentrirter Schwefelsäure einträgt, wobei es in das in Aether leicht lösliche β-Isocinchonin übergeführt wird, während das Hydrocinchonin in der Hauptsache unverändert bleibt. In allen Fällen ist jedoch die Ausbeute gering, da die Cinchonarinden, aus denen das Cinchonin dargestellt wird, nur geringe Mengen dieser Hydrobase enthalten. Dagegen begleitet letztere in relativ grosser Menge das Cinchonin in der Rinde von Remijia Purdieana, aus welcher es leicht gewonnen werden kann. Das Hydrocinchonin $C_{19}H_{24}N_2O$ bildet bei 268° schmelzende Krystalle, die bedeutend schwerer in Chloroform-Alkoholmischung löslich sind als das Cinchonin. Das neutrale Sulfat entspricht der Formel $(C_{19}H_{24}N_2O)_2 H_2SO_4 + 12H_2O$, es bildet lange, glasglänzende Krystallnadeln, welche leicht verwittern. Unter Einhaltung bestimmter Temperatur- und Lösungsverhältnisse wurden Salze mit 9, 6 und 2 Molekülen Krystallwasser erhalten. Sämmtliche Salze verlieren beim Trocknen bei 100 bis 120° ihr Krystallwasser vollständig. — Die Acetylirung führte zu Acetylhydrocinchonin $C_{19}H_{23}N_2O . C_2H_3O$, welches beim Verdunsten der Aetherlösung als amorpher Rückstand zurückblieb. Das neutrale Chlorhydrat dieser Base krystallisirt in zarten, farblosen, in Wasser sehr leicht löslichen Nadeln.

Erythrol ist der Name für ein Doppelsalz aus Bismuthum jodatum und Cinchonidinum hydrojodicum. Dieses *Cinchonidin-Bismuthum jodatum,* ein braunrothes Pulver, wird von Robin als schmerzstillendes, antiseptisches und die Verdauung beförderndes Mittel bei gewissen Formen von Dyspepsie angewandt und sollen damit häufig sehr gute Resultate erzielt worden sein. Dosis 0,01 bis 0,05 g mit 0,1 bis 0,2 g Magnesia[3]).

---

1) Monatshefte f. Chemie 1898. 19. 461.
2) Lieb. Annal. 1898. 300. 42.
3) Bericht von Zimmer u. Co, Frankfurt a. M., d. Ph. Centralh. 1898.

„Chinetum“ ist die Bezeichnung für ein Alkaloidgemisch, welches von C. H. Wood in Bengal aus der Rinde der dort angepflanzten Cinchona succirubra nach De Vrij's Verfahren dargestellt wird und wenigstens aus 4 Alkaloiden: Chinin, Cinchonin und amorphem Alkaloid besteht. In Bengal hat man dieses Präparat „Cinchona febrifuge“ getauft.

Ueber das Drehungsvermögen von salzsaurem Cocain. Die im Nachtrag zum französischen Arzneibuch, sowie in verschiedenen anderen Büchern gemachte Angabe, dass das Drehungsvermögen des Cocainchlorhydrates in wässeriger Lösung $(\alpha)_D = -52{,}5^\circ$ betrage, beruht auf einer falschen Interpretirung, der von Antrick[1]) über diesen Gegenstand gemachten Angaben. H. Hérissey[2]) hat in 2 %iger wässeriger Lösung Werthe gefunden $(\alpha)_D = -71{,}95^\circ$ und $-71{,}94^\circ$. Da Antrick alkoholische Lösungen angewandt hat, weil seine wässerigen Lösungen sich leicht trübten, so hat auch Hérissey solche geprüft und hierbei entsprechend den Beobachtungen Antricks niedrigere Werthe ($-69{,}43^\circ$ und $68{,}60^\circ$ je nach der Alkoholdichte) gefunden. Eine 8 %ige wässerige Lösung gab $-69{,}15^\circ$. Hérissey hat bei wässerigen Salzlösungen keine Trübungen beobachtet und glaubt, dass vielleicht die erwähnte Trübung von weniger reiner Handelswaare hergerührt habe.

Ueber die Ammoniakprobe des Cocainum hydrochloricum nach Maclagan; von Fritz Günther[3]). Wenn man 0,06 g Cocainhydrochlorid in 60 g Wasser löst und mit 2 Tropfen 10 %iger Ammoniakflüssigkeit versetzt, darauf die Gefässwände von Zeit zu Zeit kräftig mit einem Glasstabe reibt, so erfolgt nach Maclagan bei reinstem Cocain in etwa einer Viertelstunde eine reichliche Ausscheidung von Krystallflittern. Die Lösungen minder reiner Cocaine bleiben bei dieser Probe klar oder zeigen nur an den geriebenen Gefässwandungen einen schwachen, krystallinischen Ansatz. Ein Gehalt von mehr als 4 % amorphen Alkaloids soll eine milchige Trübung der Lösung bewirken. Mehrere Autoren wie Vulpius, Thoms, B. Fischer, Altschul etc. waren bei Versuchen mit dieser Methode zu verschiedenen Ergebnissen gelangt, was den Verf. veranlasste, mit Cocainsorten verschiedener Herkunft die Angaben Maclagans einer nochmaligen Prüfung zu unterziehen. Keine einzige der Cocainproben gab eine Ausscheidung von Krystallflittern; die Flüssigkeiten erschienen vielmehr gleichmässig opalisirend getrübt, mit der Lupe konnte man nur eine sehr fein suspendirte Ausscheidung unterscheiden, die als Krystallflitter nicht erkannt werden konnte. Ein Absetzen der Ausscheidung trat innerhalb einer Stunde nicht ein, die Flüssigkeit blieb trübe. Versuche ergaben, dass das Eintreten der Reaction in erster Linie von der Grösse der Ammoniaktropfen, die aus Pipetten sehr klein

1) Ber. d. d. chem. Ges. 20. 310.
2) Journ. d. Pharm. et de Chim. (6) 7. 59.
3) Pharm. Centralh. 1898, S. 1.

fallen, abhängt, bei langsamem Tropfen aus dem Standgefäss trat die Reaction meistens ein, aber durchaus nicht immer; selbst bei sehr grossem Ammoniakzusatz versagte die Reaction oft. Letzteres trat besonders leicht bei niedriger Temperatur ein. Verf. schliesst sich daher dem von Vulpius schon 1889 Ausgeführten an: Die Probe ist unzuverlässig; man weiss nicht, welche Verunreinigungen mit derselben nachgewiesen werden sollen; auch besteht kein Unterschied in der Wirkung zwischen einem, den Anforderungen des D. A.-B. genügenden und einem die Reaction nicht gebenden Cocain.

Den Ausführungen Günthers treten C. F. Böhringer & Söhne[1]) entgegen, indem sie nachweisen, dass es das Isatropylcocain ist, welches eine krystallinische Abscheidung des Cocains in der Ammoniakprobe verhindert, was übrigens den Cocainfabrikanten längst bekannt ist. B. & Söhne verschafften sich ein mit oben genanntem Nebenalkaloid verunreinigtes Cocainum hydrochloricum, lösten 100 g desselben in Wasser, fällten mit Sodalösung und trockneten. Das Alkaloid wurde in absolutem Alkohol gelöst, die alkoholische Lauge nach dem Erkalten vom ausgeschiedenen Cocain abgesaugt und bei gelinder Wärme zur Trockne eingedampft. Es gelang aus diesem Rückstand durch mehrfaches Behandeln mit Petroläther 3,6 g eines in Petroläther schwer löslichen Alkaloides zu isoliren. Um den Nachweis zu erbringen, dass hier wirklich Isatropylcocain vorlag, wurde dasselbe mit concentrirter Salzsäure nach Liebermanns[2]) Vorschrift gespalten, wobei sie 1,1 g rohe Isatropasäure erhielten, welche durch Behandeln mit Barytlösung einerseits in das leicht lösliche Barytsalz der γ-Isatropasäure, andererseits in das schwer lösliche Barytsalz der δ-Isatropasäure übergeführt wurde. Die aus beiden Salzen isolirten Säuren zeigten nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol die von Liebermann angegebenen Schmelzpunkte, 274° für die γ-Säure, 206° für die δ-Säure. Hierdurch ist bewiesen, dass das untersuchte Cocain mindestens 3,6 % Isatropylcocain enthält, wahrscheinlich mehr. Dieses Cocain hält nun nicht die Maclagan'sche Probe. Um den Einfluss des Isatropylcocains auf die Maclagan'sche Probe genauer festzustellen, stellten sie sich Mischungen von reinem salzsauren Cocain mit salzsaurem Isatropylcocain her, lösten davon 0,1 g in 87 cc Wasser, wie sie bisher gewohnt waren, und prüften jede einzelne nach Zugabe von 4 Tropfen Ammoniak (spec. Gew. 0,96) auf ihr Verhalten, wobei sie die Flüssigkeit in einem starkwandigem Glase heftig mit dem Glasstab umrührten und von Zeit zu Zeit die Wandungen des Glases anrieben. Es traten folgende Reactionen ein bei:

---

1) Handelsber. Gehe u. Co., September 1891. Pharm. Centralh. 1892. 33, 209.
2) Ber. d. d. chem. Ges. 1888. S. 2346.

Nr.	Gehalt		Befund		Zeit		
1.	0,0 %	Isatropylcocain	krystallinisch. Niederschlag	nach	1½	Min.	Flüssigkeit anfangs klar.
2.	0,1 „	„	„ „	„	2½	„	
3.	0,2 „	„	„ „	„	5	„	
4.	0,4 „	„	kl. harziger „	„	6	„	
5.	0,6 „	„	„ „ „	„	5	„	
6.	0,8 „	„	„ „ „	„	8	„	
7.	1,0 „	„	kaum sichtbarer „	„	10	„	
8.	2,5 „	„	kein „	mehr			
9.	3,5 „	„	„ „	„			
10.	4,0 „	„	Flüssigkeit opalisirt schwach.				
11.	5,0 „	„	„ milchig getrübt.				
12.	10,0 „	„	„ sehr stark trüb.				

Hiernach ist also die Maclagan'sche Probe sehr wohl geeignet, eine Prüfung des Cocains auf seinen Gehalt Isatropylcocain zuzulassen, wenn man folgende Punkte beobachtet: 1) Anwendung einer Lösung von 0,1 Cocainhydrochlorid in 85 cc Wasser (nicht 0,1 : 100) und Zusatz von 0,2 cc Amoniak. 2) Das Rühren muss kräftig in einem starkwandigen Glase geschehen, da ohne Rühren auch bei reinem Cocain nur selten eine Ausscheidung eintritt. Was nun die von Günther angeführte gleiche physiologische Wirkung anbetrifft, so stehen dem entgegen die Berichte von Liebreich[1]) der das Isatropylcocain als starkes Herzgift bezeichnet. Eine Abnahme der Sensibilität konnte er weder bei der localen Anwendung, noch als allgemeine Wirkung constatiren.

F. Günther[2]) hat die Zuverlässigkeit der Maclagan'schen Probe daraufhin einer nochmaligen Prüfung unterzogen und ist dabei zu folgenden Ergebnissen gelangt: Mit verschiedenen Cocainsorten des Handels wurde von drei Personen die Maclagan-Probe angestellt, wobei sich das überraschende Resultat ergab, dass die drei Personen mit ein und demselben Muster entnommenen Cocain unter sonst gleichen Versuchsbedingungen doch stets verschiedene Ergebnisse erhielten, indem von drei mit demselben Muster angestellten Proben fast immer zwei, mindestens aber eine dauernd, d. h. über zwei Tage, opalisirend getrübt blieb, während eine bezw. zwei klar blieben. Hiermit wäre ja allein die Unbrauchbarkeit der Maclagan-Probe erwiesen. Alle drei Proben desselben Cocains gaben aber ferner dem Volumen nach durchaus nicht gleich grosse krystallinische Bodensätze. Verf. fand ferner, dass eine krystallinische Abscheidung des Cocains aus einer wässerigen Lösung (0,1 : 100) bei der Ammoniakprobe innerhalb 15 Minuten verhindert wird, wenn in Cocain salzsaures Ecgonin, das Spaltungsproduct des Cocains enthalten ist, oder wenn durch andere indifferente Verunreinigungen, wie Feuchtigkeit etc., der Gehalt der Waare an reinem Salz herabgedrückt wird, oder aber wenn dem Cocain, Eucain, namentlich Eucain A zugesetzt wird, was neuerdings vielfach von ärztlicher Seite geschieht. Verf. möchte daher folgende Fassung einer Ammoniakprobe befürworten, indem er sich bezüglich der Concentration der zu prüfenden Lösung vollkommen den Böhringerschen Ausführungen anschliesst: 1) Eine

---

1) Pharm. Centralh. 1898, S. 141. 2) Pharm. Centralh. 1898, S. 383.

Lösung des salzsauren Cocains (0,1 : 85) bleibe nach Zusatz von 0,2 cc Liqu. Ammonii caustic. D. A.-B. III in der Ruhe dauernd klar. 2) Eine gleiche Lösung sofort nach dem Ammoniakzusatze mit einem Glasstabe stark gerührt unter öfterem Reiben der Glaswand, gebe innerhalb 15 Minuten eine krystallinische Ausscheidung von Cocain-Base.

Hierzu bemerkten C. F. Boehringer und Söhne noch folgendes: Wenn Fr. Günther fand, dass drei verschiedene Personen bei der Maclagan-Probe die krystallinische Abscheidung bei tadelloser Handelswaare nicht gleichmässig stark erhalten konnten, ferner, dass bei zweien die Flüssigkeit nach der Abscheidung trübe blieb, während bei der einen Person dieselbe klar war, so ist das nicht auffallend. Es wird nämlich 1) klares Wasser, wenn das Gefäss einige Zeit mit dem Glasstab gerieben wird, trübe; 2) ist nicht jedesmal die krystallisirte Cocabase im Stande, die Glassplitterchen mit niederzureissen, besonders wenn nach Abscheidung nochmals mit dem Glasstabe gerührt wird; 3) haben Verff. gerade darum, weil bei einer Concentration von 0,1 : 100 hier und da die Abscheidung längere Zeit in Anspruch nimmt und geringer ausfällt, das Verhältniss 0,1 : 85 vorgeschlagen, um Ungeübteren die Probe zu erleichtern[1]).

Gehe & Co.[2]) bemerken bei diesem Gegenstande Folgendes: „Die bekannte Prüfung des Cocains nach Maclagan, über die sich schon vor Jahren Vulpius ausführlich geäussert hat, ist neuerdings in der Fachpresse wieder einer Besprechung unterzogen worden. An der Stichhaltigkeit der Probe hat man wohl schon seit geraumer Zeit in den Kreisen der Fabrikanten keinen Zweifel, und allseitig war man besonders darüber einig, dass die nach dem Zusatze von Ammonliquor eintretende milchige Trübung oder Opalescenz unzulässig sei. Dagegen verlangt die Gewinnung der krystallisirten Abscheidung doch eine gewisse Geschicklichkeit des Experimentators, und das Ausbleiben ist nicht immer ein Beweis dafür, dass das Cocain, wie auf Grund von Versuchen von anderer Seite neuerdings behauptet wird, 2,5 % Isatropylcocain enthalte. Von Bedeutung bei der Anstellung der Probe ist die Verwendung eines absolut reinen destillirten Wassers. Bei der geringsten Spur von Fettgehalt kann die Probe versagen. Man nimmt deshalb vortheilhaft eine aqua bisdestillata, die man aus Glaskolben mit Korkverschluss herstellt und von der man nur die mittlere Fraction benutzt. Zum Umrühren nehme man einen Glasstab mit Gummischuh, schwenke letzteren aber stets der Vorsicht halber erst in Alkohol, um etwaigen Fettansatz zu beseitigen. Die Reaction ist so empfindlich, dass z. B. ein mit fettigen Fingern angefasster Gummischuh sie zu verhindern im Stande ist. Die Normaltemperatar von 15° eignet sich für die Probe am besten. Höhere und wesentlich niedrigere Temperaturen üben einen störenden Einfluss aus. Ob sich unter diesen Umständen die Auf-

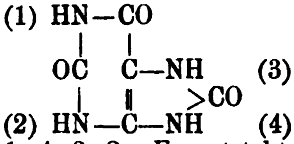
1) Pharm. Centralh. 1898. S. 504. 2) Handelsber. von G. u. Co. April 1898. Pharm Centralh. 1898. 281.

nahme der Probe in das Arzneibuch eignet, lassen wir dahingestellt. Dass sie eine Ursache zahlreicher unbegründeter Reclamationen werden würde, glauben wir heute schon mit Sicherheit voraussagen zu können."

Zur Permanganatprobe des D. A.-B. auf die *Gegenwart von Cinnamylcocain im Cocainum hydrochloricum* bemerkte E. Merck [1]: Das Deutsche Arzneibuch schreibt mit Recht vor, das Cocainhydrochlorat mittelst Permanganatlösung auf Cinnamylcocain zu prüfen, indessen lässt diese Prüfung noch Manches zu wünschen übrig, da ziemlich geringwerthige Cocaine, wie sie in den letzten Jahren vielfach in den Handel gekommen sind, dieser Prüfung Stand halten. Ein wirklich gutes Cocainhydrochlorat muss dieser Prüfung auch dann noch entsprechen, wenn anstatt eines Tropfens einer 1 %igen Permanganatlösung ein Tropfen einer Permanganatlösung 1:1000 verwandt wird. Um ganz sicher zu gehen, erscheint es jedoch räthlich, stets nebenher einen blinden Versuch mit destillirten Wasser auszuführen.

Eine klare Lösung von Cocain und Sublimat für hypodermatische Injectionen [2]) erhält man nach folgender Vorschrift: Cocain hydrochloric. 0,1 c, Hydrarg. bichlorat. 0,2 cc, Natr. chlorat. 0,75 c, Glycerini 7,00 c, Aq. sterilisat. q. s. ad. 20,0 cc. In eine 30 g-Flasche bringt man das Glycerin, löst in einem Reagensglase das Cocain, in einem zweiten Hydr. bichlor. und Kochsalz in möglichst wenig Wasser, kocht den Inhalt des letzteren Glases auf, giebt ihn zum Glycerin, mischt, giebt unter fortwährendem Umschütteln in dünnem Strahle die Cocainlösung hinzu und füllt mit abgekochtem destillirtem Wasser auf 20 cc auf.

Darstellung von alkylirten Harnsäuren (Synthese von Coffein aus Harnsäure). Bei der Alkylirung der Harnsäure auf nassem Wege erfolgt der Eintritt der Alkylgruppen in das Harnsäuremolekül allmählich und zwar, wenn man die vier Stickstoffatome der Harnsäure nach dem Vorschlage von E. Fischer in nachstehender Weise durch Zahlen bezeichnet:



in der Reihenfolge: 1, 4, 3, 2. Es entsteht z. B. zuerst (1)-Monomethylharnsäure, dann (1, 4)-Dimethylharnsäure, hieraus (1, 4, 3)-Trimethylharnsäure und als Endproduct (1, 4, 3, 2)-Tetramethylharnsäure. Lässt man nun einem neuerdings C. F. Boehringer & Söhne in Waldhof bei Mannheim zugesprochenen Patente zufolge (D. R.-P. 95413) die Alkylirung bei niederer Temperatur sich vollziehen, und zwar in Gegenwart von überschüssigem Alkali, dessen Menge zum mindesten ausreicht, um sämmtliche Imidgruppen bis zum Schluss der Operation gesättigt zu erhalten, so nimmt der Verlauf der Alkylirung der Harnsäure eine andere

1) Jahresbericht f. 1897. 2) Les nouv. reméd. 1898, Febr.

Richtung, indem dann der Eintritt der Alkylgruppen an den Stickstoffatomen 1, 2, 3 erfolgt. Unter diesen Bedingungen entsteht z. B. bei der Methylirung der Harnsäure oder der δ-Dimethylharnsäure (1, 3-Dimethylharnsäure,) die bis jetzt als alkylirte Harnsäure noch unbekannte (1, 2, 3)-Trimethylharnsäure, welche sich mit dem von E. Fischer [1]) aus Coffein bezw. Chlorcoffein dargestellten Hydroxycoffein als identisch erwiesen hat. Da das letztere sich leicht in Coffein umwandeln lässt, so gewinnt das neue Verfahren an erhöhter praktischer Bedeutung.

Darstellung von Theobromin. D. R.-P. 97577 von C. F. Boehringer & Söhne in Waldhof bei Mannheim. Die Darstellung von Theobromin ([3,7]-Dimethyl-[2,6]-dioxypurin) aus der entsprechenden Dimethylharnsäure der δ-Dimethylharnsäure, welche nach den neuesten Untersuchungen von E. Fischer [2]) als (3,7)-Dimethylharnsäure anzusprechen ist, ist bis jetzt nicht gelungen, da bei der Behandlung der genannten Harnsäure mit Phosphorpentachlorid der Eintritt des Halogens in den Alloxankern des Harnsäuremoleküls erfolgt, indem das (3,7)-Dimethyl-(6)-chlor-(2,8)-dioxypurin entsteht. Diese Schwierigkeit lässt sich nun umgehen, wenn man das aus (3,7)-Dimethyl-(6)-chlor-(2,8)-dioxypurin durch Erhitzen mit Ammoniak gemäss Patent No. 96926 erhältliche (3,7)-Dimethyl-(6)-amino-(2,8)-dioxypurin

$$
\begin{array}{llll}
 & N{=}C\,.\,NH_2 & & \\
 & | \quad\;\; | & & \\
 & OC \quad C{-}N\,.\,CH_3 & & \\
 & | \quad\;\; \| \qquad > CO & & \\
CH_3\,. & N{-}C{-}NH & &
\end{array}
$$

durch Behandlung mit Phosphoroxychlorid in das (3,7)-Dimethyl-(6)-amino-(2)-oxy-(8)-chlorpurin

$$
\begin{array}{llll}
 & N{=}C\,.\,NH_2 & & \\
 & | \quad\;\; | & & \\
 & OC \quad C{-}N\,.\,CH_3 & & \\
 & | \quad\;\; \| \qquad > C\,.\,Cl & & \\
CH_3\,. & N{-}C{-}N & &
\end{array}
$$

überführt und in diesem dann durch Reduction das Chlor gegen Wasserstoff austauscht; das so entstandene (3,7)-Dimethyl-(6)-amino-(2)-oxypurin liefert bei der Behandlung mit salpetriger Säure Theobromin.

Zur Prüfung von Theobromin, welches bekanntlich wiederholt an Stelle des Diuretins zur Aufnahme in den Arzneischatz empfohlen worden, schlägt M. Francois neben einigen Identitätsreactionen folgenden Gang vor: Beim Einäschern im Platintiegel darf kein Rückstand bleiben. Wenn man 2,5 g Theobromin 24 Stunden lang bei einer Temperatur von etwa 20° C. mit 50 cc Alkohol (95%) unter öfterem Umschütteln stehen lässt und dann 10 cc abfiltrirt, so sollen dieselben beim Verdunsten nicht mehr

1) Liebigs Ann. Bd. 215, 268. 2) Ber. d. d. chem. Ges. XXX, 554.

als 0,005 g Rückstand hinterlassen. Diese Prüfung würde die Gegenwart des in Alkohol leichter löslichen Coffeïns sowie anderer organischer Substanzen (Alkaloïde, Glykoside, Zuckerarten usw.) erkennen lassen. Bei Gegenwart von 5 % Coffeïn würden 10 cc der gesättigten Theobrominalkohollösung 0,029 g Rückstand hinterlassen, bei 10 % Coffeïn 0,055, während von reinem Theobromin in 10 cc Alkohol (95 %) nur 0,0045 g auflösen.

Theobromin. Um auf einen etwaigen Gehalt an Coffeïn zu untersuchen, erhitzt man nach Patein[1]) eine Probe auf dem Platinblech, wobei sich reines Theobromin, ohne zu verkohlen, vollständig verflüchtigen muss, und überdies zieht man das Verhalten zu einer Lösung von Natriumbenzoat mit heran, in welcher Theobromin unlöslich ist, während die Löslichkeit des Coffeïns durch dieses Salz erhöht wird. Vermittelst dieser beiden Reactionen, die er für völlig ausreichend hält, stellte Verf. fest, dass die in zahlreichen Hospitälern und Apotheken vorräthigen Theobrominproben rein waren. Von Petit wird die Bestimmung der Schmelztemperatur empfohlen (Theobromin = 339 bis 340° C. und Coffeïn = 236° C.). Weiter empfiehlt Petit: 1 g Theobromin mit 10 cc Chloroform zu schütteln, zu filtriren und das Chloroform verdunsten zu lassen, wobei höchstens 0,01 g Rückstand verbleiben soll, während derselbe bei einem Gehalte von nur 5 % Coffeïn schon 0,06 g beträgt. (In der Litteratur findet man übrigens recht weit auseinandergehende Angaben über den Schmelzpunkt des Coffeïns. Schriftleitung der Pharm. Centralh.)

Zu diesem von Patein vorgeschlagenen Verfahren zum *Nachweis von Coffeïn in Theobromin* bemerkte F. Riederer[2]) folgendes: „Einen etwaigen Gehalt an Coffeïn in Theobromin kann man nicht durch Erhitzen auf einem Platinbleche erkennen, weil beide Substanzen ohne zu verkohlen sich verflüchtigen. Die zweite Prüfung ist ebenfalls unbrauchbar, weil 4,0 g einer gesättigten Lösung von Natriumbenzoat 0,2 g Theobromin lösen; mithin Theobromin nicht unlöslich in Natriumbenzoatlösung, wie angegeben ist. Eine weit bequemere Methode, um Coffeïn in Theobromin nachzuweisen, besteht darin, dass man das zu prüfende Theobromin in Natronlauge löst, in welcher reines Theobromin sich vollständig klar lösen muss, wogegen Spuren von Coffeïn ungelöst zurückbleiben, welche zur näheren Bestimmung abfiltrirt werden können."

Ueber die Löslichkeit von Theobromin in wässerigen Lösungen von alkalisch reagirenden Salzen. Brisse-Moret[3]) hat das Verhalten des Theobromins gegen verschiedene Salze geprüft. Da die Lösungen des Alkaloides in Natronlauge oder Kalkwasser schon durch die Kohlensäure der Luft zersetzt werden, so versucht Verf. das Theobromin in wässerigen Lösungen von Salzen mit alkalischer Reaction aufzulösen. Kohlensaures Natrium, Alkali-

1) Rép. de Pharm. 1897, 543. 2) Pharm. Centralh. 1898.
3) Journ. de Pharm. et de Chim (6) 7, 176.

phosphate, Borax lösen nicht hinreichend, wohl aber die verschiedenen Silikate des Natriums, sowie die tertiären Alkaliphosphate. So nimmt eine Lösung von 14,8 g Trinatriumphosphat in 80 cc Wasser 3,5 g Theobromin auf. Durch die Dissociation, welche das Trinatriumphosphat durch das Wasser erfährt, vermag das freiwerdende Alkali das Theobromin zu lösen. Verdünnt man z. B. die obige Lösung auf 250 cc. so vermag sie noch weitere 1,2 g Alkaloid aufzunehmen. Durch die schwächsten Säuren, sowie durch Salze von sauerer Reaction werden schon die Lösungen des Theobromins in Trinatriumphosphatlösung zersetzt, doch ist ihre Beständigkeit der Kohlensäure der Luft gegenüber viel grösser als bei Lösungen von Theobromin in Alkali oder Kalkwasser. Vermehrt wird die Beständigkeit der Lösungen noch durch einen geringen Ueberschuss von Trinatriumphosphat, da durch die Kohlensäure der geringe Ueberschuss zunächst zur Reaction kommt, bevor eine Zersetzung des gelösten Theobromins eintritt. In Berührung mit den Schleimhäuten besitzen derartige Lösungen nicht die kaustische Wirkung von Theobrominlösungen in Alkali. Diese Eigenschaft liesse sich zur Herstellung 2 %iger Theobrominlösungen verwenden.

Derivate des Theobromins stellten H. Brunner und H. Leins [1]) dar und zwar einige Homologe desselben derart, dass sie scharf getrocknetes Theobrominsilber 24 Stunden lang mit den betreffenden Alkyljodiden im Druckrohr auf 100° erhitzten. So wurden erhalten Normalpropyltheobromin $C_7H_7(C_3H_7)N_4O_2$, Isopropyltheobromin von gleicher empirischer Formel, Normalbutyltheobromin $C_7H_7(C_4H_9)N_4O_2$, Amyltheobromin $C_7H_7(C_5H_{11})N_4O_2$. Dieselben bilden körnig krystallinische Pulver, welche in Aether und Chloroform etwas löslich, in heissem Alkohol und kochendem Wasser leichter löslich sind. Ferner gewannen die Verff. noch durch vorsichtiges Eindampfen von Theobromin mit Salpetersäure Nitrotheobromin $C_7H_7(NO_2)N_4O_2$ als hellgelbes, mikrokrystallinisches Pulver und durch Reduction desselben mittelst Natriumamalgam Aminotheobromin $C_7H_7(NH_2)N_4O_2$.

Ueber das Diuretin und dessen chemische Structur. Von Aba v. Sztankay [2]). Als man in den letzten Jahren die diuretische Wirkung einzelner Präparate der Coffeïngruppe zu studiren begann, zeigte es sich, dass das Theobromin allen anderen, besonders dem Coffeïn, an Heilwirkung überlegen ist. Um ersteres in einem leicht resorbirbaren Präparate den Körper zuführen zu können, wurde das Diuretin dargestellt, welches eine molekulare Verbindung von Theobrominnatrium und Natriumsalicylat sein soll. Die unangenehmen Nebenwirkungen dieses Präparates, insbesondere aber die chemischen Eigenschaften desselben liessen den Verf. vermuthen, dass im Diuretin der pharmakologisch wichtige Bestandtheil nicht als Natriumtheobromat anzusprechen sei, sondern

1) Ber. d. deutsch. Chem. Ges. 1897, 2584.
2) Pharm. Post 1898, No. 17 u. 18.

dass wir es hier mit einer anderen Verbindung zu thun haben. Dass aber im Diuretin das Natrium, bezw. das Natriumoxydhydrat in Form irgend einer bestimmten Verbindung zugegen ist, geht daraus hervor, dass man das Diuretin aus einer concentrirten Lösung als solches durch concentrirten Alkohol abscheiden kann. Verf. hat sich nun ein Theobrominnatrium durch Einwirkung von Natriumäthylat und Wasser auf Theobromin hergestellt. Natriumäthylat wurde genommen, um keine Verunreinigung durch kohlensaures Salz zu bekommen. Die Untersuchung des erhaltenen Körpers zeigte, dass das Theobromin im Diuretin nicht als Natriumtheobromat, sondern als eine molekulare Verbindung des Theobromins mit Natriumhydroxyd von der Formel: $C_7H_8N_4O_2 . NaOH$ vorhanden ist. Nun könnte man einwenden, dass das im trockenen Diuretin vorhandene Theobrominnatrium bei der Behandlung mit Wasser folgende Zerlegung erfährt: $C_7H_7NaN_4O_2 + H_2O = NaOH + C_7H_8N_4O_2$, wonach in der Lösung dieselbe Verbindung gegenwärtig wäre, deren Vorhandensein Verf. auch im festen Diuretin behauptet. Dass letzteres thatsächlich der Fall ist, scheint daraus hervorzugehen, dass man bei der Darstellung des Diuretins immer bedeutend mehr erhält, als den stöchiometrischen Verhältnissen entspricht. Dieses ist aber nur dadurch erklärlich, dass das NaOH als solches in die Verbindung eintritt, würde sich das Na mit dem Theobromin unter Bildung von Wasser vereinigen, dann könnte von einer Gewichtszunahme keine Rede sein. Aus 1,8 g Theobromin, 0,23 g metallischem Natrium und 1,6 g krystallwasserfreiem salicylsauren Natron erhielt S. I. 3,807, II. 3,805, III. 3,806 g Diuretin. Diese Zahlen zeigen, dass hier bestimmt eine Gewichtszunahme vorhanden ist, die dem aus dem metallischen Natrium gebildeten NaOH entspricht. Das Ergebniss seiner Untersuchungen resumirt Verf. dahin, dass das Diuretin eine doppelte Molekularverbindung ist, dem die Formel $(C_7H_8N_4O_2 . NaOH) . (C_6H_4COONaOH)$ zukommt. Das an das Theobromin gebundene NaOH verschuldet am meisten die nachtheiligen Nebenwirkungen des Diuretins, welche zumeist die Eigenthümlichkeiten einer Natriumoxydhydrat-Vergiftung zeigen.

Ein neuer Abbau des Theobromins wurde von E. Fischer und F. Frank[1]) ausgeführt. Bei andauernder Chlorbehandlung von in siedendem Chloroform suspendirtem Theobromin erhielten sie ein chlorreiches in prächtigen Krystallen sich ausscheidendes Product, dessen Formel wegen leichter Zersetzlichkeit jedoch noch nicht festgestellt werden konnte. Dasselbe wird durch Wasser leicht angegriffen und in eine neue Säure, die Theobromursäure $C_7H_8N_4O_5$ verwandelt, welche also 3At. O mehr enthält als das Theobromin. Beim Kochen mit Wasser verliert sie Kohlendioxyd und liefert einen Körper $C_6H_{10}N_4O_4$, welcher eine Verbindung von Methylharnstoff mit Methylparabansäure ist, so dass die Bildung vor sich geht nach der Gleichung:

---

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1897, 30, 2604.

$$C_7H_8N_4O_5 + H_2O = \underset{\text{Methylharnstoff}}{C_2H_6N_2O} + \underset{\text{Methylparabansäure.}}{C_4H_4N_2O_3} + CO_2.$$

Bei der Behandlung mit starkem Jodwasserstoffe verliert die Theobromursäure ein At. O und verwandelt sich in eine prächtig krystallisirende Verbindung $C_7H_8N_4O_4$, das Anhydrid der Hydrotheobromursäure $C_7H_{10}N_4O_5$. Diese ist zum Unterschiede von der Theobromursäure in kochendem Wasser beständig; von warmen Basen wird sie dagegen zersetzt unter Abspaltung von Kohlendioxyd und Methylamin: $C_7H_{10}N_4O_5 + H_2O = C_5H_7N_3O_4 + CH_3.NH_2 + CO_2$. Die hierbei entstehende schön krystallisirende Verbindung $C_5H_7N_3O_4$ wird von den Verff. als Thëursäure bezeichnet.

Pseudotheobromin und dessen Isomere, nämlich das Theobromin, Theophyllin und Paraxanthin wurden von Pommerehne[1]) bearbeitet. Die Körper entstehen bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Xanthinsalze und besitzen die Formel $C_7H_8N_4O_2$. Die „Pseudotheobromin" benannte Verbindung bildet sich bei der Verwendung von Xanthinsilber. Das hierzu nöthige Guanin resp. Xanthin wurde aus der Silbersubstanz der Schuppen von Alburnus lucidus hergestellt (s. Original). Durch Fällung des Xanthins mit Silbernitrat wurde Xanthinsilber erhalten, das durch Behandlung mit Jodmethyl erhitzt wurde. Das filtrirte Reactionsproduct lieferte beim Behandeln mit Salzsäure die Hydrochloride des Xanthins, des Theobromins und des Pseudotheobromins. Das freie Pseudotheobromin, aus dem salzsauren Salz durch Titriren der Salzsäure mit Kalilauge in Freiheit gesetzt, besass dieselbe Zusammensetzung wie das Theobromin, von dem es sich aber durch seine geringere Löslichkeit in Chloroform und grössere Löslichkeit in Wasser unterscheidet. Durch Methyliren ging es in Coffeïn über, es ist daher als ein Dimethylxanthin anzusprechen. Das Theophyllin, aus Theeextract hergestellt, schmolz bei 264°; dann wurde das chlorwasserstoffsaure sowie das Goldchlorid- und das Platinchloridsalz dargestellt. Das Paraxanthin bildete in kaltem Wasser schwer lösliche Schuppen vom Schmelzpunkt 289°. Auch von diesem Körper wurden die mit denen des vorigen analoge Verbindungen dargestellt. In einer Tabelle werden die Verschiedenheiten der angeführten Körper und deren Verbindungen zusammengestellt. Bemerkenswerth ist, dass alle abgehandelten Dimethylxanthine durch weitere Methylirung in Coffeïn übergehen.

Ueber die aromatischen Urethane des Coniins. P. Cazeneuve und Moreau[2]) zeigen, dass die Einwirkung von Phenolcarbonat auf Coniin weniger energisch ist als auf Piperidin, und dass man, um die Reaction zu Ende zu führen, erhitzen muss. Zur Ausführung der Umsetzung erhitzt man das Phenolcarbonat mit zwei Molekülen Coniin 1 Stunde lang zum Kochen. Diese Urethane sind Flüssigkeiten, die durch alkoholische Kalilauge verseift werden und durch Schwefelsäure unter CO_2-Entwicklung zersetzt werden. *Phenolconiinurethan,* $C_6H_5O.CO.NC_8H_{16}$. Das durch Erhitzen der

---

1) Arch. der Pharm. 1898, Bd. 236, Heft 2. 2) Compt. rend. 126, 481.

Komponenten auf 160° gewonnene Reactionsproduct wird zur Reinigung erst mit salzsäurehaltigem Wasser, dann mit alkalihaltigem Wasser behandelt und schliesslich ausgeäthert. Das gereinigte Product bildet eine nicht krystallisirende Flüssigkeit, die bei 325° destillirt, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol Aether, Chloroform und Benzol. $[\alpha]_D = + 3{,}66°$. *Guajakolconiinurethan,* $(CH_3OC_6H_4)O.CO.NC_8H_{16}$. Flüssigkeit, etwas zäher als das vorerwähnte Urethan, destillirt bei 277°, färbt sich wenig, ohne sich stark zu zersetzen. *α (β) Naphtolconiinurethan,* $C_{10}H_7O.CO.NC_8H_{16}$. Analog den vorigen Urethanen dargestellt. Diese Körper bilden sehr zähe Flüssigkeiten, über 300° destillirend.

Die Corydalisalkaloide erfahren bekanntlich im pharm.-chem. Institut Marburg unter der Leitung von E. Schmidt eine dauernde Bearbeitung. Vor einiger Zeit hatte Schmidt auf die Aehnlichkeit aufmerksam gemacht, die das Dehydrocorydalin mit Berberin zeigt. Neue Untersuchungen über das Corydalin veröffentlichte W. H. Martindale[1]). Er stellte zunächst das Corydalin dar und sodann eine Reihe von Salzen dieses Alkaloids, so das salzsaure, das bromwasserstoffsaure, das Goldchlorid, das saure schwefelsaure, das Platinchlorid, das rhodanwasserstoffsaure und das Dehydro-Corydalin-Hydrojodid. Durch Reduction des Dehydro-Corydalins erhielt er optisch inactives Corydalin. Auch von diesem Körper wurde eine Reihe von Salzen dargestellt. Bei Einwirkung von Jodmethyl auf inactives Corydalin entstand i-Corydalin-Jodmethylat; hieraus wurde die Chlorverbindung sowie die Methylchlorid-Goldchloridverbindung und die analoge Platinchloridverbindung hergestellt; auch gelang es, das Methyl-i-Corydalin und einige von dessen Salzen zu gewinnen. Um die Verwandtschaft zwischen Berberin und Dehydrocorydalin zu zeigen, stellte Verf. auch ein Dehydrocorydalin-Wasserstoff-Hexasulfid dar. Bei Einwirkung von Brom auf Corydalin entstand bromwasserstoffsaures Dehydrocorydalin. Weiter gelangten zur Bearbeitung das salzsaure Dehydrocorydalin, das Dehydrocorydalin-Goldchlorid und Perbromid. Beim Versuche, das Corydalin mit Permanganat zu oxydiren, erhielt Martindale nicht die Corydalinsäure, sondern Hemipinsäure.

Garrin nennt Armendariz[2]) das Alkaloid aus der Rinde von Garrya racemosa, Cornaceae, welches als Tonicum bei Athembeschwerden wirkt. Es bildet weisse, beinahe geruchlose, sehr bitter schmeckende, nicht flüchtige, aber schmelzbare, in Alkohol und Wasser leicht lösliche Krystalle, die durch Salpetersäure roth gefärbt werden.

K. Morishima[3]) hat aus der Lycoris radiata Herb. zwei von ihm *Lycorin* und *Sekisanin* genannte Alkaloide isolirt. Ersteres

1) Arch. der Pharm. Bd. 236, 1898, Heft 3 u. 4.
2) L'Union pharm. 1898, 2.
3) Arch. exp. Patholog. u. Pharmakol. 1897, 221; Chem. Centralbl. 1898, 255.

hat die Zusammensetzung $C_{32}H_{32}N_2O_8$ und bildet farblose Krystalle, die sich bei 235° gelb färben und bei 250° völlig zersetzen. Es löst sich schwer in Wasser, Alkohol und Aether, wirkt toxisch und ist zur Gruppe des Emetins zu rechnen. Das Sekisanin, das wahrscheinlich der Formel $C_{34}N_{30}N_2O_9$ entsprechend zusammengesetzt ist, krystallisirt in farblosen Säulen, schmilzt bei etwa 200° und ist schwer löslich in Wasser und Aether, ziemlich löslich in Alkohol.

Ein Verzeichniss der Morphium-Litteratur bringt H.E. Brown[1]). Das vorliegende Verzeichniss beginnt mit dem Jahre 1880 und ist in 60 Nummern bis zum Jahre 1882 vorgeschritten. Bei jedem Artikel werden die Hauptergebnisse der betreffenden Arbeit mitgetheilt.

Als *Muttersubstanz des Morphins* ist wahrscheinlich eine von L. Knorr[2]) bereits früher in geringerer Menge erhaltene, jetzt aber reichlicher dargestellte Verbindung C_4H_9NO = (Ring: O; H_2C, CH_2; H_2C, CH_2; NH) anzusehen, welche das innere Anhydrid des Dioxyäthylamins $NH\langle{CH_2 . CH_2OH \atop CH_2 . CH_2OH}$ bildet und aus letzterem durch Erhitzen mit 70%iger Schwefelsäure in geschlossenem Rohr auf 160—170° entsteht. Die *Morpholin* genannte Verbindung ähnelt ausserordentlich dem Piperidin, siedet bei 128—130°, ist sehr hygroskopisch, verflüchtigt sich äusserst leicht mit Aether- und Wasserdämpfen und mischt sich mit Wasser unter starker Erwärmung. Sie ist eine starke einsäurige Base, wirkt in wässriger Lösung auf die Epidermis wie Kalilauge, zieht begierig Wasser und Kohlensäure aus der Luft an und liefert gut krystallisirende Salze. Morpholindämpfe rauchen an feuchter Luft. Die wässrige Lösung der Base giebt mit einigen Alkaloidreagentien charakteristische Fällungen.

Eingehende Versuche über die *Bromirung des Morphins* hat H. Causse[3]) angestellt. Beim Bromiren in üblicher Weise erhält man nur dunkel gefärbte, amorphe Verbindungen, welche Additionsproducte des Tetrabrommorphins mit 1 oder 2 Mol. Brom bilden und beim Behandeln mit Natriumhyposulfit dieses Brom abgeben unter Bildung eines krystallisirten Körpers; letzterer hat die Zusammensetzung des Tetrabrommorphinbromhydrats, aber andere Eigenschaften und wird desshalb von Causse als Bromhydrat eines Tetrabrommorphin-β bezeichnet. Erfolgt die Bromirung des Morphins in Gegenwart von concentrirter Bromwasserstoffsäure, dann entstehen zwei farblose, krystallisirte Bromderivate,

1) Pharm. Archives 1898, No. 1. 2) Lieb. Ann. Chem. 301, No. 1.
3) Chem. Ztg. 1898, 555.

von denen das eine ebenfalls die Zusammensetzung eines Tetrabromderivats hat und als Tetrabrommorphin-α bezeichnet wird.

Morphinperjodid und die Titration von Morphin als Perjodid. Im Anschluss an ihre interessanten Arbeiten über Atropinperjodide und die titrimetrische Bestimmung des Atropins als Perjodid [1]) haben Gordin und Prescott auch das Morphin in den Bereich ihrer Studien gezogen [2]). Sie konnten nur ein Morphinperjodid darstellen, und zwar das bereits von Jörgensen beschriebene Morphintetrajodid von der Formel $C_{17}H_{19}NO_3 . HJ . J_3$. Man erhält dasselbe durch Behandlung einer Morphinlösung mit Jodjodkaliumlösung, und zwar bildet sich zuerst wahrscheinlich jodwasserstoffsaures Salz, welches durch Addition von Jod in Perjodid übergeht. Es kann also auch das Morphintetrajodid (analog dem Atropinenneajodid) als Morphinhydrojodat-trijodid betrachtet werden: $C_{17}H_{19}NO_3 . HCl + KJ + J_3 = C_{17}H_{19}NO_3 . HJ . J_3 + KCl$. Danach berechnet sich die Menge des zur Bildung des Tetrajodids nothwendigen freien Jods, d. h. je 1 cc der $^1/_{10}$-Normaljodlösung entspricht 0,0094793 g Morphin. Die von den Verff. ausgearbeitete titrimetrische Methode hat folgenden Gedankengang zur Grundlage: Zuerst werden alle Opiumalkaloide durch Ammoniak mit Hilfe verschiedener Lösungsmittel in Freiheit gesetzt. Das freie Narkotin, Papaverin, Codeïn und Thebaïn werden dann durch Extraction mittelst Benzols entfernt und dann das Morphin durch Aceton (oder reinen Amylalkohol [Siedepunkt 128—132°]) ausgezogen. Die Acetonlösung wird eingedampft und der Rückstand mit Kalkwasser aufgenommen. Die so erhaltene Morphinkalklösung wird filtrirt, mit Salzsäure angesäuert und das Morphin titrirt.

Ueber Chinolin-Morphin berichtete P. Cohn [3]). Dasselbe wurde erhalten, indem in siedendes 2-Chlorchinolin in kleinen Portionen wasserfreies Morphin eingetragen wurde. Die Reactionsmasse wird mit Wasser aufgenommen, durch Ausschütteln mit Aether vom überschüssigen Chlorchinolin befreit und dann zur Krystallisation gebracht. Das 2-Chinolin-Morphin $C_{17}H_{17}(C_9H_6N.O)(OH)NO$ bildet kleine spitze Prismen. Es bildet neutrale und saure Salze; das Sulfat $(C_{26}H_{24}N_2O_3)_2H_2SO_4 + 3H_2O$ wird durch genaues Neutralisiren der Base mit sehr verdünnter Schwefelsäure erhalten und krystallisirt leicht in feinen glänzenden Nädelchen. Auch das Tartrat $(C_{26}H_{24}N_2O_3)_2C_4H_6O_6$ wird analog erhalten. Bei der physiologischen Untersuchung erwies sich das Chinolin-Morphin als ein starkes krampferzeugendes Gift. Versuche, im Morphinmolekül $C_{17}H_{17}(OH)_2NO$ auch den Wasserstoff der zweiten Hydroxylgruppe durch einen zweiten Chinolinrest zu ersetzen, hatten keinen Erfolg.

Ueber den Morphin-Chinolinäther von Cohn berichtete Lippmann in der Wiener Akad. d. Wiss. [4]) das Folgende: 2 Chlorchinolin wirkt auf Morphin unter Austritt von Salzsäure ein,

---

1) Pharm. Ztg. 1898, No. 54. dies. Ber. S. 2) Pharm. Archives 1898, 6.
3) Monatsh. f. Chem. 1898, 19, 106. 4) Chem. Ztg. 1898, 24.

während das verwandte Codeïn auch beim längeren Erhitzen unverändert bleibt, eine Thatsache, die für das verschiedene Verhalten der Hydroxylgruppen in dem erstgenannten Alkaloide spricht. Verf. zieht daraus den Schluss, dass jener Wasserstoff, welcher im Codeïn durch die Methylgruppe ersetzt erscheint, hier in Reaction getreten ist. Das aus Morphin und 2-Chlorchinolin erhaltene Product stellt kleine, spitze, weisse Prismen vor, die bei 158° schmelzen. Mineralsäuren nehmen es leicht auf und bilden Salze, die bitter schmecken. Gegen Eisenchlorid, Jodsäure usw. verhält sich die neue Base im Gegensatze zu Morphin indifferent. Von Derivaten sind die sauren Salzen meist amorph und in Wasser zerfliesslich, die neutralen krystallisiren leicht und schön. Am besten charakterisirt ist das neutrale Sulfat, welches einige Aehnlichkeit mit dem neutralen Chininsulfat aufweist. Es besteht aus feinen, glänzenden Nädelchen, die sich in Wasser nur unter Zugabe von einigen Tropfen Salzsäure lösen. Eine solche Lösung erweist sich als ein heftiges, krampferregendes Gift, das beim Kaltblüter schon in Dosen von 0,001 g beim Warmblüter (Hund) von 0,2 g letal wirkt. Es ruft vollständige Lähmung hervor bei erhaltener Sensibilität, das Herz schlägt weiter fort, während die Athmung sistirt wird.

Darstellung von Codeïn. 285 g Morphin und 132 g Nitrosomethylurethan werden in 1 kg Methylalkohol gelöst. Zu dieser Lösung lässt man unter Umrühren langsam eine Lösung von 50 g Aetzkali in 800 g Methylalkohol fliessen. Nachdem alles Kali zugegeben ist, wird der Methylalkohol abdestillirt und der Rückstand mit Benzol extrahirt. Beim Verdunsten der Benzollösung bleibt das Codeïn in krystallinischer Form zurück. An Stelle der alkoholischen Kalilösung kann man alkoholische Lösungen von anderen Alkalien, wie Natron, Ammoniak, auch organische Basen, wie Pyridin u. dgl., verwenden. Auch kann man die genannten Basen in wässeriger Lösung zur Reaction bringen. D. R.-P. No. 95644[1]). Bei dieser Methylirung des Morphins mittelst Diazomethans bezw. Nitrosomethylurethans kann statt des freien Morphins auch das Morphinalkali verwendet werden. Dies ist für die Technik insofern von Bedeutung, als man jetzt in wässrigen Lösungen arbeiten kann. D. R.-P. 96145[2]).

Heroin. Von Dreser und Floret[3]). Von den drei Sauerstoffatomen des Morphinmoleküls $C_{17}H_{19}NO_3$ sind zwei als Hydroxylgruppen vorhanden, das dritte dagegen in dem geschlossenen Paroxazinring. Die beiden Hydroxylgruppen sind aber ungleichwerthig, die eine ist Phenol-, die andere Alkoholhydroxyl. Ersetzt man den Wasserstoff des Phenolhydroxyls durch Methyl, so bekommt man das Codeïn, mit welchem die Blaufärbung, die das Morphin mit Eisenoxydsalzen giebt, nicht mehr zu erhalten ist. Von den verschiedenen Wirkungen des Morphins

1) Ztschr. f. angew. Chem. 1898, S. 46. 2) Chem. Ztg. 1898, S. 260.
3) Ther. Monath. 1898, S. 509.

ist in dem Methyläther desselben nur noch die sedirende Wirkung auf die Athmung übrig geblieben. Ersetzt man in dem Codeïn, das zweite Hydroxyl, das Alkoholhydroxyl des Morphins, durch die Acetylgruppe, so erhält man das Acetylcodeïn, bei welchem die therapeutisch brauchbare Eigenschaft des Codeïns, die sedirende Wirkung auf die Athmung, nicht mehr zu finden ist. Ersetzt man die Wassertoffatome der beiden Hydroxylgruppen des Morphins durch die Acetylgruppe, so erhält man den Diessigsäureester des Morphins, das Heroin. Bei diesem ist die sedirende Wirkung auf die Athmung noch stärker als bei dem Morphin selbst, es wirkt auch stärker als Codeïn, ist aber weniger giftig als letzteres. Floret wandte dasselbe mit gutem Erfolge zur Bekämpfung des Hustens sowie der Brustschmerzen bei katarrhalischen Entzündungen der oberen und unteren Luftwege an. Unangenehme Nebenwirkungen wurden nicht beobachtet. Eine Gewöhnung an das Mittel scheint nicht einzutreten. Die angewandte Gabe betrug 0,005—0,01—0,02, 3—4 mal täglich in Pulvern mit Sacch. alb. Auch lässt es sich in wässeriger Lösung (hergestellt mit einigen Tropfen verdünnter Essigsäure) tropfenweise verabreichen.

Das physikalische und chemische Verhalten des *Heroins* hat G. Wesenberg[1]) studirt. Nach dessen Angaben schmilzt das Heroin bei 173° C., in Wasser ist es fast unlöslich, dagegen wird es durch zugesetzte Säure in Lösung übergeführt, aus welcher Alkalicarbonate, Ammoniak und Aetzalkalien das Heroin ausfällen; ein Ueberschuss der beiden letztgenannten Reagentien löst die Fällung wieder auf. In neutralen Salzlösungen des Heroins werden durch die gewöhnlichen Alkaloidreagentien Niederschläge hervorgerufen und erwies sich hierbei Kaliumjodidjodlösung am empfindlichsten, indem dieselbe noch, 0,000001 Th. Heroin durch Trübung anzeigt. Bemerkenswerth sind neben anderen Farbenreactionen folgende, die von Morphin und Codeïn nicht getheilt werden: Mit Salpetersäure gelb, beim Erwärmen roth; mit Bromalhydrat hellgelbgrün, später violett und mit Furfurolschwefelsäure roth, beim Erwärmen violett. Das Heroin bildet leichter saure als neutrale Salze; beide Salzarten spalten bei längerer Aufbewahrung Essigsäure ab. Starke Säuren bewirken beim Heroin dasselbe, namentlich beim Erhitzen, hingegen ist Wasser ohne zersetzenden Einfluss. Gegen Magensaft scheint Heroin ziemlich indifferent zu sein. Als Prüfungsvorschrift schlägt Wesenberg die folgende vor: Die Reinheit des Heroins ergiebt sich aus seiner äusseren Beschaffenheit und seinem Schmelzpunkt (173°). Die Lösung in concentrirter reiner Schwefelsäure ist farblos; die Lösung in Salpetersäure gelb gefärbt. Mit Wasser geschüttelt gebe es ein Filtrat, welches Kaliumpermanganat entfärbt, durch Eisenchlorid, Silbernitrat, Baryumnitrat und verdünnte Schwefelsäure aber nicht verändert wird; beim Veraschen hinterlasse es keinen Rückstand. Die mit Hilfe von Salzsäure oder Essigsäure frisch bereitete neu-

1) **Pharm. Ztg. 1898, 858.**

trale Lösung darf mit verdünnter Eisenchloridlösung nicht sofort eine Blaufärbung geben, ebensowenig darf bei Zusatz einer Lösung von Ferricyankalium in verdünnter Eisenchloridlösung sofort eine Blaufärbung auftreten, auch darf aus Jodsäurelösung Jod nicht abgeschieden werden."

Das im *Opium und in der Wurzel von Hydrastis canadensis enthaltene Mekonin*, das bekanntlich als 5,6-Dimethoxyphtalid $(CH_3O)_2C_6H_2\langle{}^{CH_2}_{CO}\rangle O$ aufgefasst wird, konnte von P. Fritsch[1]) synthetisch erhalten werden, indem er auf das Kaliumsalz des Methyläthers der bekannten Guajacolcarbonsäure, $C_6H_3.OK.OCH_3.COOCH_3$, Jodmethyl einwirken liess, wobei, wie zu erwarten war, der 2,3-Dimethoxybenzoësäuremethylester $C_6H_3(OCH_3)_2COOCH_3$ erhalten wurde. Durch Condensation dieses Körpers mit Chloral $CCl_3.COH$ resultirte das 5,6-Dimethoxytrichlormethylphtalid $(OCH_3)_2C_6H_2\langle{}^{CO}_{CH.CCl_3}\rangle O$. Dasselbe gab bei der Verseifung eine Säure $C_{11}H_{12}O_7$, welche beim Erhitzen in kleinen Mengen über freier Flamme unter Verkohlung Mekonin liefert, das sublimirt.

Die *Gewinnung des Hydrocotarnins* $C_{12}H_{15}NO_3$ aus dem Cotarnin $C_{12}H_{15}NO_4$ durch Reduction desselben mittelst Zink- und Salzsäure ist wenig ergiebig. Weit bessere Resultate liefert nach Bandow und Wolffenstein[2]) die elektrolytische Reduction. Man elektrolysirt eine Lösung von 30 g Rohcotarnin, wie es bei der Spaltung des Narcotins mit Braunstein und Schwefelsäure aus den Mutterlaugen der Opiansäure direct erhalten wird, in 170 g verdünnter Schwefelsäure (1:5), unter Benutzung von Elektroden aus Platinblech und von verdünnter Schwefelsäure als Anodenflüssigkeit. Die Elektrolyse ist beendet, wenn eine Probe mit Ammoniak eine rein weisse, bei ca. 55° schmelzende Fällung giebt. Trotz Anwendung von Rohcotarnin, wird durch die Elektrolyse sofort reines Hydrocotarnin erhalten. Auch die Umwandlung des Hydrastinins $C_{11}N_{13}NO_3$ in Hydrohydrastinin $C_{11}H_{13}NO_2$ liess sich in gleicher Weise durchführen.

Tödtliche Vergiftung durch Pelletiërinum sulfuricum. Ein 34 Jahre alter Mann nahm 0,5 g Pellet. sulf. gegen einen Bandwurm. Nach einigen Stunden starb er im Koma, nachdem vorher Uebelkeit, Erbrechen, Gliederlähmung und Krämpfe beobachtet waren. Bei der Section wurde die Abwesenheit anderer Gifte festgestellt. Crolas[3]), der diesen Fall beschrieben hat, glaubt, dass der Umstand, dass der Verstorbene Epileptiker war, zum Tode geführt habe; er empfiehlt zur Bandwurmkur das ungiftige Pelletiërinum tannicum.

Ueber Pilocarpidin brachte E. Merck[4]) neuere Mittheilungen, aus denen zunächst hervorgeht, dass die beiden Alkaloide Pilo-

1) Lieb. Ann. d. Chem. 301, 352.
2) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1898, 1577. 3) D. Med. Ztg.
4) Arch. d. Pharm. Bd. 236, 1898, 141.

carpin und Pilocarpidin ganz verschieden sind und von einer gleichen Zusammensetzung nicht die Rede sein kann, während Petit und Polonowsky behauptet hatten, dass die beiden Alkaloide isomer seien. Der Verf. spricht dafür, den Namen „Pilocarpidin" nur für das wirkliche, von ihm in den Jaborandiblättern entdeckten Alkaloid der Formel $C_{10}H_{14}N_2O_2$ anzuwenden. Die genannten Autoren geben an, durch Erhitzen von bei 130° getrocknetem, salzsaurem Pilokarpin auf 200° C. im Oelbade durch einfache Umlagerung salzsaures Pilocarpidin erhalten zu haben. Merck weist aber nach, dass durch Erhitzen aus dem salzsauren Pilocarpin ein ganz anderer Körper entsteht, als salzsaures Pilocarpidin. Die Versuche des Verf. sprechen dafür, dass sein Alkaloid schon fertig gebildet in den Blättern vorkommt und nicht erst bei der Gewinnung des Pilocarpins entsteht. Herzig und Meyer[1]) schliessen sich auf Grund neuerer Versuche der Ansicht Merck's vollkommen an und weisen ebenfalls darauf hin, dass man es vermeiden soll, verschiedene Alkaloide mit dem Namen Pilocarpidin zu bezeichnen. Was die von anderer Seite behauptete Ueberführung des Pilocarpins in das sogenannte Pilocarpidin betrifft, so geht dieselbe nach Herzig und Meyer beim Schmelzen des Chlorhydrats in der That ohne Gewichtsverlust vor sich. Das umgewandelte Chlorhydrat hatte den Schmelzpunkt 118—124°. Eine Methylbestimmung zeigte den Verff. aber, dass dieses Chlorhydrat noch eine Methylgruppe am Stickstoff enthält, während das Pilocarpidin nach früheren Beobachtungen ein rein negatives Resultat lieferte.

Atropinum sulfuricum. Einen sehr beachtenswerthen Hinweis auf die organoleptische Reaction (das Auftreten eines besonderen Geruches) des Atropins und seiner Salze lieferte Kunz-Krause[2]) indem er mittheilte, dass der beim Erhitzen genannter Base oder ihrer Salze für sich oder unter Zugabe eines Oxydationsmittels — Chromsäure, Schwefelsäure und Kaliumdichromat, bezw. Kaliumpermanganat oder Ammoniummolybdat — zu beobachtende „Blüthengeruch" je nach den eingehaltenen Versuchsbedingungen bald als an Orangeblüthen, bald als an Spiraea, bez. an Weissdorn, ausserdem aber auch als an denjenigen des Bittermandelöles (Benzaldehydes) erinnernd angeführt wird, während ähnliche Wahrnehmungen — wenn auch nicht immer — unter gleichen Versuchsbedingungen auch bei Aconitin und Cocaïn gemacht werden.

Atropinperjodide, d. h, die Verbindungen, welche in Atropinlösungen durch Jodjodkalium gebildet werden, haben Gordin und und Prescott[3]) eingehend studirt und dabei gefunden, dass deren Zusammensetzung je nach den Versuchsbedingungen in verhältnissmässig weiten Grenzen schwankt. Neben dem bereits früher durch Jörgensen beschriebenen Trijodid und Pentajodid werden Jodadditionsproducte bis mit 9 Jodatomen gebildet. Aller-

1) Monatsh. f. Chem. 1898, 1. 2) Pharm. Ztg. 1898, 74.
3) Amerik. Journ. of Pharm. 1898. 6.

dings ist diese Verbindung eigentlich nur als Atropinhydrojodid-Oktajodid zu bezeichnen, da ihr die Formel $C_{17}H_{23}NO_3HJ . J_8$ zukommt. Man erhält dieselbe aus einer höchstens $^1/_2$ %igen, wässrigen Atropinlösung und einer höchstens 1 %igen, mit wenig H_2SO_4 oder HCl angesäuerten Jodlösung, indem man die Atropinlösung nach und nach unter öfterem Schütteln in die Jodlösung giesst (nicht umgekehrt). Man fügt so lange Atropinlösung zu, bis die zuerst trübe Flüssigkeit einen körnigen Niederschlag absetzt und darüber vollkommen klar und dunkelroth erscheint. Der Niederschlag zeigt dann die Zusammensetzung $C_{17}H_{23}NO_3HJ . J_8$. Ob es möglich ist, noch jodreichere Atropinverbindungen darzustellen, können die Verff. vorläufig noch nicht sagen. Dieses Atropinenneajodid ist in trockener Luft beständig, schwer löslich in Aether, Chloroform, Petroleumäther und Schwefelkohlenstoff, leichter dagegen in Alkohol, besonders in heissem. In kaltem Wasser ist es unlöslich, durch heisses Wasser wird es bald zersetzt. Bei 90° entwickelt es bereits Joddämpfe und schmilzt bei 140° zu einer dunklen Flüssigkeit. Wie die Formel dies bereits ausdrückt, ist nur 1 Jodatom festgebunden, während die übrigen 8 J durch schweflige Säure und Thiosulfat leicht abgespalten werden können. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhält man das Atropinenneajodid in dunkelgrünen Prismen. Leichter erhält man dasselbe, indem man 20 g Atropin zu 500 cc einer warmen Lösung von 30 g Jod in Chloroform zufügt. Das Enneajodid krystallisirt dann bald in feinen, durchscheinenden, grünen Krystallen aus. Wenn diese abfiltrirt sind, erhält man aus der Mutterlauge erst das dunkelblaue Atropinpentajodid und zuletzt das braunrothe Trijodid. Ein Atropinheptajodid, welches Verff. vorübergehend auch erhielten, konnte noch nicht genauer studirt werden.

Die titrimetrische Bestimmung des Atropins als Perjodid lässt sich nach Gordin und Prescott[1]) leicht auf folgende Weise ausführen: Die Atropinlösung, deren Gehalt annähernd bekannt ist, wird mit Wasser so weit verdünnt, dass sie höchstens $^1/_2$ % Alkaloid enthält, und dann auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt. Dann füllt man 20—30 cc $^1/_{10}$N-Jodlösung in einen 100 cc-Kolben, verdünnt mit Wasser und säuert mit wenigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure an. Dann lässt man die Atropinlösung langsam, unter stetem Umschütteln zufliessen, bis die überstehende Flüssigkeit nach tüchtigem Schütteln dunkelroth und klar erscheint, und füllt schliesslich bis auf 100 cc auf. Von der so erhaltenen Lösung filtrirt man einen aliquoten Theil ab und titrirt das überschüssige Jod mit $^1/_2$ N-Thiosulfatlösung. Jeder Gewichtstheil gebundenen Jods entspricht dann 0,2849 Th. Atropin oder jeder Cubikcentimeter gebundener $^1/_{10}$ N-Jodlösung 0,0036048 g Atropin. Dieser Berechnung liegt die vorher bewiesene Annahme zu Grunde, dass in dem Atropinenneajodid nur 8 Atome Jod dem

1) Amer. Journ. of Pharm. 1898, 6.

freien Jod der Normallösung entstammen, während das neunte Atom aus dem Jodkalium gebildet wird. Ob diese Methode sich zur Ermittelung von Atropin und anderen Alkaloiden in Drogen und galenischen Präparaten eignet, ist noch nicht festgestellt. Jedenfalls aber halten Verf. dieselbe (sehr vorsichtiges Arbeiten vorausgesetzt) für exacter als das auf fast denselben Principien beruhende Verfahren von Kippenberger.

Atropinquecksilberjodide erhält man nach Gordin und Presscott[1]), wenn man eine alkoholische Lösung der Perjodide mit Quecksilber schüttelt und die Mischung etwas erwärmt. Man kann aber auch berechnete Mengen von Atropin und Jod unter Zufügen von etwas Alkohol mit einem Ueberschuss von Quecksilber mischen, die Mischung mässig erwärmen und so lange schütteln, bis die Farbe des Jods verschwunden ist. Geht man von Perjodiden aus, so bildet sich nebenbei immer etwas Quecksilberjodür, was bei Anwendung der zweiten Methode nicht der Fall ist. Dem so erhaltenen Doppelsalz kommt nach den Untersuchungen der Verff. wahrscheinlich die Formel $C_{17}N_{23}NO_3 . HJ . HgJ_2$ zu. Neben dieser Verbindung wurde jedoch auch eine solche von der Zusammensetzung $(C_{17}N_{23}NO_3 . HJ)_2 HgJ_2$ erhalten, wenn das Atropinquecksilberjodid (Atrop. HJ . HgJ_2) in verdünntem Alkohol mit überschüssigem Jodkalium behandelt wurde. Das Monoatropinquecksilberjodid (durch Schütteln von Atropin, Jod und Quecksilber in alkoholischer Lösung erhalten) krystallisirt aus Alkohol in gelben, durchscheinenden Krystallen, vom Schmelzpunkt 89—90°, schwer in Aether und Chloroform, leichter in heissem Wasser löslich.

Die Constitution von Tropin und Ecgonin, den Spaltungsproducten von Atropin und Cocaïn, behandelte Willstädter[2]) in einem Vortrage, nachdem er erst unlängst nachgewiesen hatte, dass das Tropinon die Atomgruppe $—CH_2—CO—CH_2$ enthält. Willstädter konnte nunmehr für das Tropin die untenstehende Konstitutionsformel experimentell als richtig feststellen, und zwar durch Abbau der

```
            /CH
           /  |  \
          /  CH2   CH2
         /    |     |
CH3—N<      CHOH    |
         \    |     |
          \  CH2   CH2
           \  |   /
            \CH
```

Tropinsäure. Letztere liefert bei der erschöpfenden Methylirung eine Diolefindicarbonsäure von der Zusammensetzung $C_7H_8O_4$,

1) Amer. Journ. of Pharm. 1898, 6.
2) Münchn. chem. Ges. durch Chem. Ztg. 1898.

welche durch Reduction in zwei ungesättigte Säuren $C_7H_{10}O_4$, eine Lactonsäure von der nämlichen Zusammensetzung und endlich mit Natriumamalgam unter bestimmten Bedingungen in normale Pimelinsäure vom Schmelzpunkte 105—106° übergeführt werden konnte. Da nun die Gruppirung $\begin{array}{l}-C-COOH\\-C-COOH\end{array}$ der Tropinsäure und der Pimelinsäure im Tropinon enthalten ist als $\begin{array}{l}C-CO\\ \;|\\C-CH_2\end{array}$, so müssen Tropin und Ecgonin die unverzweigte Kette der Pimelinsäure in Form des Kohlenstoffsiebenringes enthalten. Die Konstitution von Tropin und Ecgonin wird also durch folgende Formeln zum Ausdrucke gebracht:

```
CH2—CH———CH2
|    |    |
|    N—CH3 CHOH
|    |    |
CH2—CH———CH2
```

Tropin.

```
CH2—CH———CH—COOH        CH2—CH———CHOH
|    |    |             |    |    |
|    N—CH3 CHOH   oder  |    N—CH3 CH—COOH
|    |    |             |    |    |
CH2—CH———CH2            CH2—CH———CH2
```

Ecgonin.

Hiernach enthalten diese Alkaloide die Kombination eines Pyrrolidin- und eines Piperidinringes zu einem Systeme, dessen Peripherie den Kohlenstoffsiebenring bildet.

Ueber einige Abkömmlinge des Tropin. Zur Ergänzung der Arbeiten von E. Schmidt und seiner Schüler über das Tropin hat A. van Son[1]) durch Behandlung der Base mit Monochloressigsäure, Aethylenchlorhydrin und Aethylenbromid, gegen welche dieselbe ganz analog wie Trimethylamin, Pyridin und andere einfachere tertiäre Basen reagirt, ein Tropinbetaïn, Tropincholin und Tropinneurin hergestellt. 1) *Tropinbetaïn,*

$$C_8H_{15}ON\begin{cases}CH_2-COOH\\OH\end{cases}$$

Bei 3stündigem Erhitzen von Tropin mit der dreifachen Menge Monochloressigsäure auf 130° C. wurde eine farblose sirupöse Flüssigkeit erhalten, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich war und mit Goldchlorid einen gelben, krystallinischen Niederschlag lieferte. Aus siedendem Wasser umkrystallisirt erschien derselbe in Form gelber, federartig gruppirter Blättchen, welche nach dem Trocknen bei 223 bis 224° schmolzen. Platinchlorid

1) Arch. der Pharm. 1898, 685.

erzeugte in der wässerigen Lösung keinen Niederschlag, doch resultirten bei freiwilligem Verdunsten der Lösung gelbrothe, sternförmig gruppirte prismatische Krystalle, deren Schmelzpunkt bei 227° C. lag. Die Analysen der beiden Doppelsalze wiesen auf Tropinbetaïnchlorid hin, welches nach folgender Gleichung entsteht: $C_8H_{15}NO + CH_2Cl . COOH = C_8H_{15}ON\langle{}^{CH_2-COOH}_{Cl}$

2) *Tropincholin*, $C_8H_{15}ON\langle{}^{CH_2-CH_2OH}_{OH}$. Erhitzt man Tropin 3 Stunden lang mit Aethylenchlorhydrin in einer Druckflasche auf 100° C. und behandelt das Reactionsproduct mit Goldchlorid oder Platinchlorid, so erhält man die Doppelsalze des Tropincholinchlorides: $C_8H_{15}OCH + CH_2OHN_2Cl = C_8H_{15}ON\langle{}^{CH_2-CH_2OH}_{Cl}$

3) *Tropinneurin*, $C_8H_{15}ON-CH = CH$ Zur Herstellung dieser Verbindung ging Verf. aus von dem Additionsproduct des Tropins mit Aethylenbromid $C_8H_{15}ON\langle{}^{CH_2-CH_2Br}_{Br}$ welches er in folgender Weise erhielt: Tropin wurde mit überschüssigem Aethylenbromid 6 Stunden lang in einer Druckflasche im Wasserbade erhitzt, darauf das überschüssige Aethylenbromid verjagt und der Rückstand in absolutem Alkohol heiss gelöst. Beim Erkalten der Lösung schieden sich weisse, tafelförmige, bisweilen zu Rosetten vereinigte Krystalle aus, welche in Wasser und verdünntem Alkohol leicht, in absolutem Alkohol dagegen schwer löslich waren und deren Schmelzpunkt bei 205 bis 206° C. lag. In gleicher Weise wie nach den Untersuchungen von A. W. v. Hofmann, sowie von E. Schmidt und J. Bode beim Behandeln des Additionsproductes von Aethylenbromid und Trimethylamin mit Silbernitrat in der Kälte nur das am Stickstoff sitzende Bromatom eliminirt wird, verhält sich auch das Tropinäthylenbromid, indem NO_3 an Stelle des einen Bromatoms tritt. Lässt man hingegen das Silbernitrat nicht in der Kälte einwirken, sondern erhitzt längere Zeit damit, so werden beide Halogenatome herausgenommen und wie beim Trimethylaminäthylenbromid Cholin, so entsteht hier Tropincholinnitrat nach der Gleichung: $C_8H_{15}ON\langle{}^{CH_2-CH_2Br}_{CH_2-CH_2Br}$

$$+ 2AgNO_3 + H_2O = 2\ AgBr + HNO_3 + Br$$

$C_8H_{15}ON\langle{}^{CH_2-CH_2OH}_{NO_3}$ Zur Darstellung des Tropinneurin versetzt man die wässerige Lösung des Tropinäthylenbromides mit überschüssigem, frisch gefälltem Silberoxyd und erwärmt eine Stunde lang gelinde. Die nach dem Abfiltriren des Bromsilbers resultirende alkalische Flüssigkeit schied keine Krystalle ab, lieferte aber krystallisirende Doppelsalze mit Gold- und Platinchlorid und ein charakteristisches Bromid und Tribromid. Die Zusammensetzung und Eigenschaften der Derivate passten vollständig auf Tropinneurin so dass in der That nach der Gleichung:

$$C_8H_{15}ON\left\langle\begin{matrix}CH_2-CH_2Br\\Br\end{matrix}\right. + Ag_2O = 2AgBr + C_8H_{15}ON\left\langle\begin{matrix}CH=CH_2\\OH\end{matrix}\right.$$

Tropinneurin entstanden sein dürfte.

Darstellung von Homatropin. D. R.-P. No. 95853 von Ernst Täuber in Berlin. Durch ein geschmolzenes, auf etwa 110—120° erwärmtes, wasserfreies oder wasserhaltiges Gemisch von Tropin und Mandelsäure wird ein kräftiger Strom von Salzsäuregas hindurchgeleitet und das Reactionsgemisch in bekannter Weise verarbeitet. Die Ausbeute an Homatropin ist auf diese Weise besser als nach dem bekannten Ladenburgschen Verfahren.

Die Identität des Atroscin-Hesse mit dem i-Scopolamin-E. Schmidt ist zwar schon von E. Schmidt[1]) erwiesen worden, doch wurde die Arbeit von J. Gadamer[2]) wieder aufgenommen. Der Verf. stellte das inactive Scopolamin aus dem schwach drehenden Scopolaminbromhydrat durch Krystallisation, wie aus dem normal drehenden Scopolamin durch Einwirkung von Natronlauge dar; er führte das Atroscin-Hesse in i-Scopolamin-Schmidt und das i-Scopolamin-Schmidt in das Atroscin-Hesse über und stellte auch die Goldsalze beider Körper dar, die sich als identisch erwiesen. Beide Körper sind Hydrate eines und desselben Alkaloids. Atroscin-Hesse enthält zwei, i-Scopolamin-Schmidt ein Molekül Wasser. A.-Hesse ist nur die labile Form des i-Scopolamin-Schmidt, i-Scopolamin-Schmidt ist die stabile Form, welche gewöhnlich erhalten wird. Beide Formen können unverändert umkrystallisirt werden. Wie Hyoscyamin wird das Scopolamin durch Natriumhydroxyd in alkoholischer Lösung inactivirt. Der Name Atroscin ist als der spätere aus der Litteratur zu streichen.

Ueber die Chemie der Atropinalkaloide äusserte sich auch A. Pinner[3]). Verf. giebt eine Geschichte der Atropinalkaloide, bespricht die neueren Arbeiten von Ladenburg, Merling, Hesse, Merck und E. Schmidt und kommt zu folgenden Schlüssen: In den verschiedenen Solanaceen aus den Gattungen Atropa, Hyoscyamus, Datura, Mandragora, Solanum, Anisodus sind mindestens zwei Alkaloide enthalten, von denen das eine die Formel $C_{17}H_{23}NO_3$, das andere $C_{17}H_{21}NO_4$ (Oxydationsproduct des ersteren?) hat. Das erste, Hyoscyamin, wird durch Alkalien leicht in das isomere Atropin verwandelt, welches vielleicht in geringerer Menge auch in den Pflanzen vorkommt, vielleicht immer erst secundär gebildet wird. Das zweite, das Hyoscin (Scopolamin) erleidet durch Alkalien eine ähnliche Umwandlung zu inact. Scopolamin (Atroscin). Hyoscyamin und Atropin können Wasser abspalten zu Apoatropin (Atropamin), $C_{17}H_{21}NO_2$, das sich wieder in das isomere Belladonnin umlagert. Im käuflichen Hyoscyamin ist immer Atropin im Scopolamin (Hyoscyamin) i-Hyoscin (Atroscin), daneben auch ein wenig Hyoscyamin und Atropin im Duboisin Hyos-

1) Arch. d. Pharm. 1898, Bd. 236, 9. 2) Ebenda Heft 5.
3) Chem. Centralbl. 1898, I, 11.

cyamin, Hyoscin u. a. enthalten. Durch Hydrolyse zerfallen die Alkaloide in Tropasäure $C_9H_{10}O_3$ und Tropin, $C_8H_{15}NO$ (aus Atropin), bezw. Oscin (Scopolin), $C_8H_{13}NO_2$ (aus Hyoscin-Scopolamin), aus denen zum Theil die Alkaloide wieder regenerirt werden können. Zugleich ermöglicht dieser Aufbau die Synthese künstlicher Alkaloide durch Verwendung der Tropasäure ähnlichen Säuren (Homatropin).

In einem Vortrage *über mydriatisch wirkende Alkaloide* besprach H. A. D. Jowett[1]) die neueren Arbeiten, welche diese Körper behandeln, und gab dabei eine Kritik der Prüfungsmethoden, speciell derjenigen, welche die englische Pharmakopöe für Atropin, Hyoscyamin und Scopolamin bezw. deren Salze vorschreibt. Die Identität und Reinheit des Atropins und seiner Salze soll sich zeigen im Schmelzpunkt, in der Bildung und dem Schmelzpunkt des Golddoppelsalzes, in der optischen Inaktivität und in der vollständigen Verbrennbarkeit. Hyoscyamin ist optisch aktiv. Das Golddoppelsalz schmilzt bei 160°, das Sulfat schmilzt bei 204° (die englische Pharmakopöe giebt 206° an). Jowett will den Schmelzpunkt nicht unter 200° gestellt wissen. Bezüglich des Scopolamins wurden die Arbeiten von Schmidt, Hesse und Merck recapitulirt.

Ueber Hyoscin und Hyoscyamin verbreitete sich E. Emmert[2]). Zunächst wendet er sich gegen die von Landolt und Gygax ausgesprochene Ansicht, dass Hyoscin und Hyoscyamin wegen der Unbeständigkeit ihrer Wirkungen verlassen seien und betont, dass nach seinen und anderer Autoren Wahrnehmungen das Hyoscin ein äusserst kräftiges Mydriaticum sei. An der Zuverlässigkeit des Hyoscins könne in chemisch-technischer Hinsicht ebensowenig gezweifelt werden, wie an der chemischen Identität des Hyoscins und Scopolamins, wie dem Verf. sowohl von Gehe als auch von Merck berichtet wurde. Gehe erklärte, dass das Alkaloid durchaus nicht als ein unzuverlässiges, zersetzliches oder variables Product bezeichnet werden könne; es zeichne sich im Gegentheil durch hervorragendes Krystallisationsvermögen, besonders seiner Salze vortheilhaft aus. Scopolamin und das mit diesem auch in physiologischer und klinischer Hinsicht identische Hyoscin wirkt 5mal stärker als Atropin und ist nicht allein geeignet, letzteres zu ersetzen, sondern ist dem Atropin in jeder therapeutischen Richtung überlegen. Man rühmt die Schnelligkeit, Intensität, Dauer und Art der Wirkung auf Pupille und Accomodiation, die Unschädlichkeit für die Bindehaut, die Ungefährlichkeit der Allgemeinwirkungen auf Gehirn und Herz, die Haltbarkeit der Lösungen und hierin ist man sowohl in Bezug auf Hyoscin, als auch in Bezug auf das Scopolamin einig. Hyoscin bezw. Scopolamin ist sowohl wegen der Beständigkeit seiner

---

1) Pharm. Journ. 1898, August (Sep.-Abdr.).
2) Centralbl. f. pract. Augenheilkunde XXII, 9—14, 1898.

Wirkung, als auch wegen seiner hervorragenden Eigenschaften das zur Zeit beste Mydriaticum.

Kurzer Rückblick auf die Hyoscin-Scopolaminfrage und ihr gegenwärtiger Stand[1]).

Clouzel hat früher ein von ihm in der Mandragorawurzel aufgefundenes und nach seiner Untersuchung dem Atropin verwandtes Alkaloid mit dem Namen *Mandragorin* bezeichnet. Wie aber H. Thoms und M. Wentzel[2]) jetzt darthun, besteht das von Clouzel beschriebene Alkaloid im Wesentlichen aus Hyoscyamin, wonach der Name „Mandragorin“ aus der chemischen Nomenclatur zu streichen ist.

Darstellung von Nicotin. Nicotin und verwandte Alkaloide werden extrahirt, indem man das alkaloidhaltige Material (Tabak) in Form einer Säule am untern Ende in einem geschlossenen Gefässe entzündet, wodurch das Nicotin im weiteren Verlauf der Verbrennung frei gemacht wird. Man zieht nun die Verbrennungsproducte durch die Masse von unverbranntem Tabak usw., verflüchtigt hierdurch das Alkaloid und absorbirt die Dämpfe dann in einer sauren Lösung. Es ist dies also lediglich eine Nutzanwendung des bekannten Processes beim Tabakrauchen. (Amer. Pat. 597804, J. U. Lloyd, Cincinnati, Ohio, d. Chem. Ztg.

Von Richard Kissling[3]) wurde ein einfacher Vorlesungsversuch zum *Nachweis des Nicotins im Tabakrauche* beschrieben. Man benutzt eine einfache, zur Hälfte mit schwefelsäurehaltigem Wasser gefüllte Flasche mit doppelt durchbohrtem Stopfen. Durch die eine Bohrung reicht bis auf den Boden der Flasche ein rechtwinkelig gebogenes Glasrohr, welches am oberen Ende zur Aufnahme einer Cigarre passend eingerichtet ist, die andere Bohrung hält ein kürzeres, ebenfalls im rechten Winkel gebogenes Rohr. Mittelst des kürzeren Rohres saugt man den Rauch einer Cigarre, welche man in die zur Aufnahme derselben bestimmte Oeffnung des längeren Rohres gesteckt hat, durch das angesäuerte Wasser. Letzteres nimmt die basischen und leicht condensirbaren Bestandtheile des Tabakrauches auf. Nach Zusatz einiger cc neutraler Kaliumquecksilberjodidlösung erhält man in der Flüssigkeit einen voluminösen, weisslichen Niederschlag. Zum Nachweis, dass dieser Niederschlag in der That durch Nicotin hervorgerufen wird, kann man einen Theil der mit Kaliumquecksilberjodidlösung versetzten Flüssigkeit mit Natronlauge alkalisch machen und der Destillation unterwerfen. Das Destillat besitzt dann den charakteristischen Nicotingeschmack.

Zur Kenntniss des Strychnins brachte J. Tafel[4]) ausführliche Mittheilungen. Wie derselbe schon früher berichtete, erhielt er durch Einwirkung kochender Jodwasserstoffsäure bei Gegenwart von Phosphor nach folgender Gleichung: $C_{21}H_{22}N_2O_2$ Strychnin

---

1) Pharm. Centralh. 1898, 336. 2) Ber. d. d. chem. Ges. 1898, 2031. 3) Chem. Ztg. 1898, S. 805. 4) Lieb. Annal. d. Chem. 1898, 301, 285–349.

$+ 6H = C_{21}H_{26}N_2O$ Desoxystrychnin $+ H_2O$. Aus letzterem erhielt er durch elektrolytische Reduction in stark schwefelsaurer Lösung: $C_{21}H_{26}N_2O + 4H = C_{21}H_{28}N_2 + H_2O$ eine sauerstofffreie Base, das Strychnolin $C_{21}H_{28}N_2$, welches zwei Reihen von Salzen bildet, neutral reagirende sehr beständige mit einem Aequ. Säure und sauer reagirende, gegen Wasser nicht beständige mit mehr Säure. Während das Desoxystrychnin bei Froschversuchen noch die spec. Strychninwirkung, wenn auch in stark geschwächtem Maasse zeigt, fehlt sie bei dem Strychnolin vollständig. Die elektrolytische Reduction des Strychnins lieferte dem Verf. zwei Basen, das Tetrahydrostrychnin $C_{21}H_{26}N_2O_2$ und das Strychnidin $C_{21}H_{24}N_2O$, von denen die erstere unter Wasserabspaltung in die letztere übergehen kann. Das Strychnidin krystallisirt aus Alkohol in farblosen, meist sternförmig gruppirten Nädelchen. Es zeigt die Krampfwirkungen des Strychnins. Das Tetrahydrostrychnin krystallisirt mit 1 Mol. Alkohol in farblosen Prismen; der Krystallalkohol entweicht nicht im Vacuum über Schwefelsäure, aber rasch bei 100°. Das Strychnidin, wie das Tetrahydrostrychnin, bilden zwei Reihen von Salzen, von denen die mit 1 Aequ. Säure sehr beständig sind. Bei kurz dauernder Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Strychnin erhielt Verf. einen gut krystallisirenden, schwer löslichen Körper der Zusammensetzung $C_{21}H_{23}N_5O_{10}$, der sich als Nitrat einer ebenfalls krystallisirenden Base $C_{21}H_{22}N_4O_7$ erwies. Die Reaction verläuft nach der Gleichung: $C_{21}H_{22}N_2O_2 + 3HNO_3 = C_{21}H_{22}N_2O_3(NO_2)_2 . HNO_3 + H_2O$. Es ist das Nitrat des Dinitrostrychninhydrats $C_{21}H_{22}N_2O_3(NO_2)_2$, welches man als Niederschlag in schwefelgelben Nädelchen erhält, wenn man das in heissem Wasser gelöste Nitrat mit Natriumacetat versetzt. Die Bildung erfolgt also unter Eintritt zweier Nitrogruppen und gleichzeitiger Aufnahme eines Moleküls Wasser. Bei längerer Einwirkung von kochender 20%iger Salpetersäure auf Strychnin beobachtete Verf. schon vor mehreren Jahren neben Oxalsäure und Pikrinsäure mehrere nitrirte Säuren. Davon ist jetzt die sich durch besondere Krystallisationsfähigkeit auszeichnende Dinitrostrycholcarbonsäure $C_{10}H_9N_3O_4$ bezw. $C_9H_4NO_2(NO_2)_2COOH$ in grösserem Maassstabe dargestellt worden. Sie krystallisirt aus heisser concentrirter Salpetersäure in derben Prismen, ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt erst bei langem Stehen der erkalteten Lösung in Nadeln weder aus. Behandelt man sie mit der zehnfachen Menge Wasser im geschlossenen Rohre bei 200 bis 210° 4—5 Stunden lang, so geht sie unter Abspaltung von Kohlendioxyd in Dinitrostrychol $C_9H_5NO_2(NO_2)_2$ über, welches sich beim Erkalten in feinen verfilzten Nadeln ausscheidet. Durch Auskochen mit Wasser wird etwas unveränderte Karbonsäure entfernt. Trinitrostrychol $C_9H_4NO_2(NO_2)_3$ entsteht neben anderen sehr unbeständigen Nitrosäuren aus der Dinitrostrycholcarbonsäure beim Behandeln mit rauchender Salpetersäure. Es ist in heissem Wasser ziemlich

leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten in fast farblosen, schillernden Blättchen.

Strychninum hydrojodicum stellte J. R. Hill[1]) durch Auflösen von Strychnin in überschüssiger heisser Jodwasserstoffsäure dar. Die Lösung wurde abgekühlt, die hierbei sich ausscheidenden Krystalle auf einem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und aus rectificirtem Alkohol umkrystallisirt. Das so erhaltene Salz zeichnete sich vor den bekannteren Strychninsalzen (Nitrat, Hydrochlorid und Hydrobromid) besonders durch die geringe Löslichkeit in Wasser aus. Es löst sich erst in etwa 310 Theilen kalten Wassers zu einer neutralen Flüssigkeit, in der jedoch schon nach wenigen Tagen die Zersetzung des Salzes beginnt. Das trockne Salz, welches aller Wahrscheinlichkeit nach mit verschiedenem Wassergehalt krystallisirt, ist beständiger und entspricht der Formel $C_{21}N_{22}N_2O_2HJ.2H_2O$.

Tenalin, ein aus Arekanüssen dargestelltes wurmabtreibendes Präparat, soll die von Jahns isolirten Alkaloide: Arecaïn, Arecaïdin und Guvacin enthalten, hingegen frei sein von dem giftigen Arecolin. Sowohl Bandwürmer wie Spulwürmer sollen von dem Mittel glatt abgetrieben werden[2]).

Das aus dem auch *Cevadin* genannten krystallisirten *Veratrin* durch hydrolytische Spaltung gebildete *Cevin*, welches bisher nur als amorpher Firniss bekannt war, haben Freund und H. Schwarz[3]) jetzt bei der Spaltung des Cevadins durch alkoholische Kalilösung und Zersetzung der hierbei resultirenden Kaliumverbindung des Cevins in prächtigen messbaren Krystallen von der Zusammensetzung $C_{27}H_{43}NO_8 + 4H_2O$ gewonnen. Die Krystalle schmelzen nicht scharf, vielmehr tritt zwischen 170 und 190° Zersetzung ein. Ebenso zersetzt sich das gleichfalls krystallisirt erhaltene Chlorhydrat gegen 240°. Cevadin und Cevin enthalten Methoxylgruppen und auch, wie Herzog gefunden hat, kein an Stickstoff gebundenes Methyl.

Das Yohimbin, das Alkaloid der aus Kamerun stammenden Yohimbe-Rinde, ist nebst dem Yohimberin, dem zweiten Alkaloide der Rinde und dieser selbst von Oberwarth[4]) experimentell-physiologisch geprüft worden. Die Versuche ergaben, dass die Rinde sehr giftig ist; der Tod tritt durch Lähmung der Athmungsorgane ein. Es wird gesagt, dass die Rinde bei den Eingeborenen Kameruns als Aphrodisiacum im Gebrauch sei. Auch nach dieser Richtung hat Verf. die Rinde untersucht und die Angabe bestätigt gefunden.

6. *Glycoside und Bitterstoffe.*

Ueber die Aloine berichtete E. Léger[5]). Die Ergebnisse

1) Pharm. Journ. 1898, 1452. 2) Pharm. Centralh. 1898, 243.
3) Chem. Ztg. 1898, 1014. 4) Virch. Ann. 153, 2.
5) Compt. rend. 127, 234—236.

seiner weiteren Arbeiten über die Aloine fasst Verf. in folgendem zusammen. Eine wässerige Lösung von Barbaloin giebt auf Zusatz von Bromwasser einen gelben, in Alkohol leicht löslichen, aber nicht krystallisirbaren Niederschlag. Trichlorbarbaloin: $C_{16}H_{13}Cl_3O_7 + H_2O$ entsteht beim Versetzen einer Barbaloinlösung in concentrirter HCl mit $KClO_3$. Die Reactionsmasse färbt sich anfangs dunkel, wird dann allmählig orangeroth und erstarrt bis zum nächsten Tage zu einem Krystallbrei, der gesammelt, gewaschen und mehrere Male aus Alkohol umkrystallisirt wird. Klinorhombische, citronengelbe Krystalle, wenig löslich in Alkohol, fast unlöslich in Wasser, leicht löslich dagegen im Gegensatz zum Barbaloin selbst in kalter Sodalösung, jedoch ohne Kohlensäureentwicklung hervorzurufen. Beim Erhitzen des Trichlorbarbaloins mit einem Ueberschuss von Acetyl- bezw. Benzoylchlorid im Rohr auf 100° findet ein Austausch von 3 H-Atomen gegen 3 Säurereste statt, woraus geschlossen werden muss, dass das Barbaloin 3 Hydroxylgruppen, aller Wahrscheinlichkeit nach phenolartigen Charakters, enthält. Die vom Verf. früher durch Einwirkung der Säurechloride auf Barbaloin in der Kälte bei Gegenwart von Pyridin erhaltenen Diacetyl- und Dibenzoylderivate sind also nicht die Endproducte dieser Reaction. Das Triacetyltrichlorbarbaloin: $C_{16}H_{10}Cl_3[C_2H_3O]_3O_7$ stellt mikroskopische, rhomboidale, sehr dünne Blättchen dar, die selbst in heissem Alkohol sehr wenig löslich sind. Das Tribenzoyltrichlorbarbaloin: $C_{16}H_{10}Cl_3[C_7H_5O_3]O_7$ ist amorph, fast unlöslich in Alkohol, leicht löslich in Aceton. Als Begleiter des Barbaloins findet sich in der Barbadosaloe das Isobarbaloin und kann aus den letzten Antheilen der Aloinkrystallisationen gewonnen werden. Aus Methylalkohol krystallisirt es in undurchsichtigen Warzen, die aus mikroskopischen Blättchen zusammengesetzt sind. Diese Krystalle enthalten 3 Mol. H_2O, verwittern leicht, lösen sich wenig in kaltem, reichlicher in heissem Wasser, aus dem sie sich in Form prismatischer Nadeln von blasserer Farbe, als die des Barbaloins mit 2 Mol. H_2O, wieder ausscheiden. Das Isobarbaloin liefert durch Behandlung mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von Pyridin eine dem Dibenzoylbarbaloin im Aussehen und in den Eigenschaften sehr ähnliche Verbindung. Es vermag, wie das Barbaloin, 3 H-Atome gegen 3 Cl oder Br auszutauschen. Das Trichlorisobarbaloin: $C_{16}H_{13}Cl_3O_7 + 4H_2O$ krystallisirt aus Alkohol in prismatischen, gelben, glänzenden Nadeln, die beim $^1/_2$ stündigen Erhitzen mit Acetylchlorid im Rohr ein aus Methylalkohol in Form sehr kleiner sphärisch angeordneter Nadeln krystallisirbares Triacetylderivat liefern, wodurch die Gegenwart dreier OH-Gruppen auch für das Isobarbaloin bewiesen ist. Das Tribromisobarbaloin ist identisch mit dem früher beschriebenen, krystallinischen Tribrombarbaloin. Das Isobarbaloin war in 3 Proben Barbadosaloe nur in Mengen von 4—5‰ enthalten, ohne dass dieser geringe Gehalt der Aloe an Isobarbaloin gerade die Regel ist.

Zur Prüfung von Amygdalin bemerkt der Frühjahrsbericht

von Gehe & Co: Die Forderung des Ergänzungsbandes zum Arzneibuche, nach der mit Amygdalin geschüttelter Weingeist beim Eintrocknen mit Schwefelsäure im Wasserbade keine Schwärzung hervorrufen soll, ist nach unseren Erfahrungen unerfüllbar. Sie wäre nur zutreffend, wenn Amygdalin in Weingeist unlöslich wäre, was bekanntlich nicht der Fall ist. So verursacht die Schwefelsäure zunächst die intensive, charakteristische Rothfärbung, der beim weiteren Erwärmen im Wasserbade durch Verkohlung der organischen Substanz die schwarzbraune Färbung folgt. Man hätte vielleicht besser gethan, durch die Wägung des Abdampfrückstandes die etwa vorhandene Verfälschung mit Zucker nachzuweisen.

Cannabin. In Ergänzung ihrer früheren Mittheilungen [1]) theilten T. B. Wood, W. T. N. Spivey und T. H. Easterfield [2]) mit, dass das Cannabin nicht, wie sie früher annahmen, ein homogener Körper, sondern ein Gemisch ist. Dem entsprechend ist die frühere für das Acetylderivat angegebene Formel: $C_{15}H_{18}O_2$ unrichtig und durch $C_{23}H_{28}O_3$ zu ersetzen. Mit der letzteren stimmt die Molekulargewichtsbestimmung, ferner der Acetylgehalt, sowie die Untersuchung des anderen Hydrolysederivates von der Zusammensetzung $C_{21}H_{26}O_2$ überein. Das letztere siedet unter 80 mm Druck bei 280 bis 290° C. In Eisessig gelöst giebt es bei Behandlung mit rauchender Salpetersäure in der Kälte ein glänzend gelbes, krystallinisches Nitroproduct: $C_{21}H_{23}N_3O_8$, welches in einfacherer Weise auch durch directes Nitriren von Cannabin erhalten werden kann. Das Nitroproduct schmilzt unter Zersetzung bei 160°, verhält sich wie eine Säure und liefert charakteristische Ammonium-, Kalium- und Silbersalze der Formel: $C_{21}H_{22}N_3O_8M$. Durch Reduction geht die Nitroverbindung in die entsprechende Base über. Nach dem Diazotiren dieses Amidocannabinlactons lässt sich dasselbe in ein krystallinisches Jodlacton: $C_{11}H_{11}JO_2$ überführen, welches bei 137,5° schmilzt und sublimirt werden kann. Durch Entfernung des Jodes mittelst Natriumamalgam erhält man ein öliges Lacton.

Oxycannabin aus indischem Hanf. Nach dem Vorgange von Bolas und Francis konnten nach Wyndham, A. Dunstan und T. A. Henry [3]) durch Behandeln des officinellen Extractes aus indischem Hanf mit Salpetersäure die von den erst genannten Forschern als Oxycannabin bezeichnete krystallinische Substanz in Form gelber Nadeln von der Formel $C_{20}H_{20}N_2O_7$, welche bei 176° C. schmolzen, darstellen. Auch auf anderem Wege gelangten sie zu dieser Substanz, nämlich indem sie das von Wood, Spivey und Easterfield aus dem „Charas" genannten Harz des indischen Hanfes isolirte Cannabin mit rauchender Salpetersäure oxydirten. Das ganz reine Oxycannabin krystallisirt in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 182°, welche in Wasser unlöslich sind, aber aus

1) Vergl. d. Ber. S. 97. 2) Chem. Ztg. 1898. 535.
3) Chem. Ztg. 1898. 176.

heissem Alkohol umkrystallisirt werden können. Da die Substanz bei mässigem Erwärmen sublimirt, lässt sie sich auch auf diese Weise reinigen. Die Analyse der ganz reinen Verbindung ergiebt Werthe, welche auf die Formel $C_{10}H_{10}NO_4$ passen. In wässerigen Alkalien löst sich das Oxycannabin nur beim Erhitzen im geschlossenen Rohre und giebt dann eine Flüssigkeit, aus der beim Ansäuern eine Säure gefällt wird, wodurch ihre Natur als Lacton wahrscheinlich wird. Durch Reduction des Oxycannabins mit Jodwasserstoffsäure oder Zinn und Salzsäure entsteht ein flüchtiges Amin, dessen Hydrochlorid, obwohl selbst unbeständig, mit Platinchlorid ein gut krystallisirendes Doppelsalz liefert. Beim Erhitzen mit Zinkstaub giebt Oxycannabin grosse Mengen eines brennbaren Gases (wahrscheinlich Methan) und einen aromatischen Kohlenwasserstoff, der eine gut krystallisirte Verbindung mit Pikrinsäure bildet. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Cannabin wurde neben Oxalsäure auch Normal-Buttersäure erhalten. Aus allem folgt, dass die Substanz eine Nitroverbindung ist und den Namen Oxycannabin zu Unrecht führt.

Kilianis[1]) Arbeiten über *Digitoxin und Digitalin,* die pharmacologisch wichtigen Bestandtheile der Digitalis purpurea, haben verschiedene endgiltige Resultate ergeben. Digitoxin kann leicht gespalten werden in Digitoxigenin, dessen Formel zweifellos zu $C_{22}H_{32}O_4$ festgestellt wurde, und in Digitoxose, welches zweifellos $C_6H_{12}O_4$ ist. Da eine zweite Zuckerart bei der Spaltung nicht auftritt, darf als Formel für Digitoxin $C_{34}H_{54}O_{11}$ aufgestellt werden. — Das Digitoxigenin verliert bei der Einwirkung von starker Salzsäure sehr leicht 1 Molekül H_2O unter Bildung des prächtig krystallisirenden Anhydro-Digitoxigenin $C_{22}H_{30}O_3$, welches vielleicht metamer ist mit Digitaligenin, dem Spaltungsproduct des Digitalins. Auch betreffs der Zusammensetzung des Digitalins erhielt Kiliani wesentlich bessere Anhaltspunkte. Die Formel dieses Glycosids darf als $C_{35}H_{56}O_{14}$ hingestellt werden. Die Spaltung des Digitalins liefert Digitaligenin, d-Glucose und einen eigenartigen Zucker, die Digitalose $C_7H_{14}O_5$ nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Digitalin}}{C_{35}H_{56}O_{14}} = \underset{\text{Digitaligenin}}{C_{22}H_{30}O_3} + \underset{\text{d-Glucose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Digitalose.}}{C_7H_{14}O_5}$$

Was nun das französische „Digitaline cristallisée“ anbelangt, so ist dasselbe, wie Kiliani jetzt im Gegensatze zu der von ihm früher ausgesprochenen Vermuthung gefunden hat, ein einheitliches Präparat. Dasselbe steht auch zweifellos in sehr naher Beziehung zu Schmiedebergs (Merck) Digitoxin, eine wirkliche Identität konnte jedoch bis jetzt nicht dargethan werden.

Identität von Digitalin und Digitoxin, Durch eingehende Untersuchung der chemischen und physikalischen Eigenschaften gut krystallisirter Proben von Digitalin und Digitoxin kommen Petit und Polonowski[2]) zu dem Schlusse, dass beide Sub-

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1898. 31. 2454.
2) Journ. de Pharm. et de Chim. 1898. XII. 9.

stanzen identisch sind. Dieselben schmelzen scharf bei 241° C. und zeigen genau dieselbe Rechtsdrehung. Für 2 %ige alkoholische Lösungen beträgt die spec. Drehung bei 18° $\alpha[D] = + 11{,}8°$, während dieselbe bei derselben Temperatur in Chloroformlösung gleich + 17,2° ist.

Ueber die Veränderung des Digitalinum verum in seiner Wirksamkeit durch den Einfluss der Magenverdauung; von P. Deucher [1]). Die Bemerkung, dass Digitalinum verum, innerlich den Kranken verabreicht, bei weitem nicht die günstige Wirkung erzielte, als das subcutan gegebene Mittel, brachte Verf. zu der Vermuthung, dass die Ursache dieser Erscheinung auf den Veränderungen beruhen könnte, die das Medicament durch den Einfluss der Magenverdauung erfährt. Er stellte deshalb Versuche an Fröschen an, denen theils eine nicht verdünnte Lösung von Digitalinum verum, theils eine andere Lösung von gleicher Concentration, jedoch unter künstlicher Verdauung injicirt wurde. Er fand, dass in der That für die Veränderung des Digitalins im Körper in erster Linie nur die Magenverdauung und hauptsächlich die Salzsäure verantwortlich gemacht werden muss, wobei das Mittel ganz bedeutend abgeschwächt wird. Durch die künstliche Verdauung wurde das Digitalin in seiner Wirksamkeit auf die Versuchsfrösche zum mindesten auf ein Drittel herabgesetzt, doch wurden oft genug auch noch geringere Grade seiner Wirkung beobachtet. Beim Menschen, wo neben der Salzsäure-Pepsinverdauung auch noch die Motilität des Magens, die Resorption die Darmverdauung und die Darmfäulniss in Berechnung zu ziehen sind, werden die Erscheinungen der Wirksamkeit des Digitalinum verum vielleicht noch bedeutendere sein.

Zur *Kenntniss der Filixsäure* berichtete Boehm [2]) über die Producte, die er bei Einwirkung von 15 %iger Natronlauge bei Gegenwart von Zinkstaub auf reine Filixsäure bekam. Es wurden dabei ausser Filixsäure $C_8H_{10}O_3$ vier homologe Phloroglucine erhalten, welche durch verschiedene Lösungsmittel etc. von einander getrennt wurden. An Phloroglucinen waren entstanden: Phloroglucin $C_6H_6O_3 + 2H_2O$, Methylphloroglucin $C_7H_8O_3$, welches wasserfrei krystallisirt, Dimethylphloroglucin $C_8H_{10}O_3$, das aus Chloroform in fast farblosen Prismen erhalten wurde, und endlich Trimethylphloroglucin $C_9H_{12}O_3$. Letzteres krystallisirt aus Wasser mit 3 Molekülen Krystallwasser, ist in Alkohol, Methylalkohol, Aether sehr leicht, in Benzol und Chloroform sehr schwer löslich.

Globularin und Globularetin. Das Glycosid von Globularia alypum L. und dessen Spaltungsproduct wurde von Balestre [3]) von neuem der therapeutischen Prüfung unterzogen, nachdem Mourson bereits früher gefunden hatte, dass das Globularin eine dem Coffein ähnliche stimulirende Wirkung ausübe und die Menge, wie den

1) Arch. für klin. Med. LVIII, 5. 47; durch Centralbl. f. med. Wiss. 1898, S. 197. 2) Liebig's Ann. Chem. 1898, 302, 171.
3) Les. nouv. Rèméd. XIII. 1897. No. 24.

Gehalt des Urins an festen Bestandtheilen herabsetze, während das Globularetin im Gegensatze hierzu eine starke Diurese und Ausscheidung fester Stoffe durch den Urin, in hohen Dosen sogar Albuminurie bewirke, die Gallenabsonderung anrege und den Darmkanal reize. Auf diesen Erfahrungen fussend, wendete Balestre das Mittel bei verschiedenen Leiden an, die auf mangelhaftem Stoffwechsel beruhen, also gegen Gicht, Rheumatismus, Urämie, Brightsche Krankheit, sowie gegen typhöses Fieber und Pneumonie. Bei Rheumatikern und Gichtikern gab er monatelang früh und abends 12—30 mg Globularin, resp. 17—34 mg Globularetin, bei typhösem Fieber, Pneumonie und Brightscher Krankheit wurden die Mittel weniger lange gegeben. Die Resultate sind ermuthigend und fordern zur weiteren klinischen Prüfung der Mittel auf.

Zur *Kenntniss des Helicins* liefert Th. van Waveren [1]) einige Beiträge, indem er die Darstellung der Halogensubstitute beschreibt, durch deren Spaltung er auf relativ einfachem Wege zu den halogensubstituirten Salicylaldehyden gelangt. Das Helicin selbst wurde durch Zusammenbringen von Salicin mit Salpetersäure und einigen Tropfen rauchender Salpetersäure dargestellt und als weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 175° C. und der Formel $4C_{13}H_{16}O_7 + 3H_2O$ erhalten. Die Halogensubstitutionsproducte des Helicins wurden aus den analogen Salicinverbindungen (die nach Visser dargestellt worden waren) ebenfalls durch Zusammenbringen mit Salpetersäure wie oben darzustellen versucht. Es resultirten gallertartige Massen, die beim Trocknen in amorphe Körper übergingen, sich bei Spaltungsversuchen aber nicht als Helicin, sondern als Helicoïdinsubstitutionsproduccte erwiesen. Das Monobromhelicin konnte Verf. aber darstellen, wenn er obige Reaction (durch Verdünnen mit Wasser und Neutralisiren mit Ammoniak) abbrach, sobald sich das Bromsalicin im Salpetersäuregemisch gelöst hatte. Auch durch directe Einwirkuug von Brom auf Helicin glückte es, das Monobromhelicin herzustellen, beide von der Formel $C_{13}H_{15}BrO_7$. Beim Kochen mit Schwefelsäure liessen sich die Körper in Glycose und Metabromsalicylaldehyd spalten. Das Chlorhelicin stellte Verf. dar durch Einleiten eines Chlorstroms in Helicinlösung; es bildet weisse Krystalle, die sich in obigem Sinne zersetzen; die Darstellung eines Jodhelicins gelang auf keine Weise.

Ueber die Producte der hydrolytischen Spaltung des Ouabains berichtete Arnaud [2]). Ouabain wird, wie der Verf. bereits früher gefunden hatte, durch wässerige Salzsäure und Schwefelsäure in der Siedehitze langsam, aber vollständig in einen reducirenden Zucker und einen Körper von harzartiger Beschaffenheit gespalten. Um diese Hydrolysirung auszuführen, werden 20 g krystallisirten Ouabains $C_{30}H_{46}O_{12} + 9H_2O$ in der 12fachen Gewichtsmenge, 2 % Schwefelsäure enthaltenden Wassers gelöst und in einem ver-

1) Archiv der Pharm. 1897, 561.
2) Compt. rend. 126, 1208—11, vergl. dies. Ber. S. 76.

schlossenen Gefäss 40—50 Stunden auf 100° erhitzt. Die Spaltung des Ouabains beginnt mit der milchigen Trübung der Flüssigkeit, in der bald darauf eine, sich rasch vermehrende Ausscheidung einer dunkel gelb gefärbten, harzartigen, geschmolzenen Masse vor sich geht. Die von dem Harz abgegossene, kaum gefärbte Flüssigkeit wird mit Baryt neutralisirt. Sie enthält einen reducirenden Zucker, identisch mit Rhamnose, in der Menge von 21,10—21,8 % des krystallwasserhaltigen Ouabains (oder 27,5 %, vom wasserfreien Ouabain aus berechnet). Die Identität dieses Zuckers mit Rhamnose ergab sich durch die Uebereinstimmung beider in Bezug auf Schmelzpunkt (92—93°), Krystallwassergehalt (10,2 %), $[\alpha]_D = + 8° 75'$, den Schmelzpunkt des Osazons und die Löslichkeit des letzteren in Aceton und schliesslich den Krystallhabitus, sowie durch eine vergleichende krystallographische Untersuchung beider. Der harzartige Körper wurde in einer Menge von 47,5—49 % des verwendeten krystallwasserhaltigen Ouabains (60—61 %, vom wasserfreien Ouabain aus berechnet) erhalten. Zu dieser Menge sind noch etwa 2 % hinzuzurechnen, die in der Flüssigkeit gelöst bleiben. Dieser Körper, dem nach der Zersetzungsgleichung: $C_{30}H_{46}O_{12} + H_2O = C_6H_{12}O_5 + C_{24}H_{36}O_8$ die Formel $C_{24}H_{36}O_8$ zukommen müsste, konnte in reinem Zustand nicht erhalten werden, da er nicht krystallisirt. Er ist leichtlöslich, besonders beim Erwärmen, in Alkohol, Methylalkohol, Aether und alkalischen Laugen. Das Trocknen dieses Spaltungsproductes ist mit Schwierigkeiten verknüpft und gelingt erst durch Erhitzen desselben auf seine Schmelztemperatur (130—135°), am besten in einem CO_2 Strom, um seine, bei dieser Temperatur an der Luft rapid eintretende Oxydation zu verhindern. Der Körper hat alsdann 4 Moleküle Wasser verloren und seine Analyse entspricht nunmehr der Zusammensetzung $C_{24}H_{28}O_4$.

Durch Kochen von krystallisirtem Ouabain mit Strontriumhydroxyd in wässeriger Lösung erhielt Arnaud [1]) das Strontiumsalz einer neuen Säure, die er Ouabainsäure nennt. Das nach dem genannten Verfahren gewonnene Reactionsproduct wurde in der Wärme mit Kohlensäure gesättigt, filtrirt, die Flüssigkeit im Vakuum eingedunstet bis zur Sirupkonsistenz und dann nach und nach in das 10fache Volumen absoluten Alkohol eingetragen. Das Strontiumsalz scheidet sich hierbei in weissen Flocken ab, die nach und nach mikrokrystallinisch werden. Das getrocknete Salz wird dann nach dem Lösen in Wasser mit der genau berechneten Menge Schwefelsäure zerlegt und giebt die filtrirte Flüssigkeit nach dem Einengen im Vacuum die Ouabainsäure. Dieselbe bildet eine gelblichweisse, gummiartige Masse, die sehr leicht in Wasser und Alkohol löslich ist, unlöslich dagegen in Aether. Die Säure schmilzt gegen 235°, indem sie sich zersetzt unter Gasentwickelung und mit Karamelgeruch, die Säure ist linksdrehend. Mit verdünnten Mineralsäuren in der Siedehitze behandelt, giebt sie

1) Compt. rend. 126. 1280.

neben Harz Rhamnose. Die Formel, die sich aus den Salzen der Säure ableitet, ergiebt sich zu $C_{30}H_{48}O_{13}$. Man erhält die Salze der Alkalien, wenn man 1 Molekül hydratisirtes Ouabain in 10 Theilen 97 %igem Alkohol löst und zu der heissen Lösung 1 Atom Natrium, bezw. Kalium, in Alkohol gelöst, hinzufügt. Diese Alkalisalze sind in Wasser sehr leicht löslich. $C_{30}H_{47}NaO_{13} + 3H_2O$ verliert sein Wasser bei 130°, $(C_{30}H_{47}O_{13})_2Sr + 6H_2O$; $(C_{30}H_{47}O_3)_2 Ba + nH_2O$ / $(\alpha)_D = -46°20'$ bei 20°. Die Ouabainsäure bildet sich auch direct durch die Einwirkung von Wasser auf Ouabain. $C_{30}H_{46}O_{12} + H_2O = C_{30}H_{48}O_{13}$. Zu diesem Zwecke erhitzt man Ouabain mit Wasser im Rohr auf 180°. In der Kälte wirken die Alkalien auf das Ouabain nicht ein, sie vermehren nur seine Löslichkeit und sein Drehungsvermögen. Aus den nicht erhitzten alkalischen Lösungen fällt Kohlensäure des Ouabain nach dem Einengen wieder aus.

Auch *über ein krystallisirtes Hepta-acetylderivat des Ouabains,* berichtete Arnaud [1]. Derselbe hat Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Chlorzink auf wasserfreies Oubain bei 70° einwirken lassen. Hierbei wird erst das Ouabain deshydratisirt und von letzterem Producte entsteht dann eine Heptaacetylverbindung $C_{30}H_{46}O_{12} - H_2O = C_{30}H_{44}O_{11}$; dieses giebt bei der Acetylirung $C_{30}H_{37}(C_2H_3O)_7O_{11}$. Um die Acetylirung auszuführen, löst man im Essigsäureanhydrid in der Wärme etwas Chlorzink, fügt nach dem Erkalten bei 110° getrocknetes Ouabain hinzu, erhitzt anfangs auf 30—35°, wodurch die Temperatur bald auf 70—75° steigt. Das Ouabain geht hierbei in Lösung. Schliesslich nach dem Erkalten giesst man die Reactionsflüssigkeit in das 5 bis 6fache Volumen heisses Wasser. Man erhält so Krystalle des krystallinischen Acetylderivates, die man aus 85%igem Alkohol umkrystallisirt. Nebenbei wird noch ein amorphes Acetylderivat gebildet, das in den meisten üblichen Lösungsmitteln sehr leicht sich löst. Das krystallisirte Derivat ist unlöslich in Wasser, sehr löslich in Essigsäure, leicht löslich in heissem, wenig in kaltem Alkohol. Es ist unlöslich in Aether, leicht löslich in Essigäther und Aceton. Es schmilzt gegen 310° unter Zersetzung. Es ist linksdrehend, $[\alpha]_D = -68,5°$. Bei der Verseifung mit Alkalien entsteht ein Körper, der in seinen Eigenschaften sich der Ouabainsäure nähert. Die gleichzeitig neben dem krystallisirten Acetylderivat gebildete amorphe Acetylverbindung besitzt einen höheren Kohlenstoffgehalt, giebt aber bei der Verseifung eine geringere Menge von Essigsäure als die krystallisirte Verbindung. Es scheint hier ein Ester eines Productes vorzuliegen, das aus dem Ouabain durch eine weitergehende Deshydratisation gebildet ist.

Ueber die von A. Jassoy und P. Haensel ausgeführten Untersuchungen des *Peucedanins* berichtete E. Schmidt [2]. Die Untersuchungen ergaben für diesen Körper die Formel $C_{15}H_{14}O_4$ während von anderen Forschern bisher die Formeln $C_4H_4O, C_{12}H_{12}O_3$,

---

1) Compt. rend. 126, 1654. 2) Archiv der Pharmacie 1898. 662 u. f.

$C_{16}H_{16}C_4$ und $C_{39}H_{38}O_{10}$ angegeben wurden. Durch Jodwasserstoff liess sich aus dem Peucedanin eine Methylgruppe abspalten, wobei ebenfalls, wie bei der schon bekannten Spaltung mittelst Salzsäure, *Oreoselon* $C_{14}H_{12}O_4$ entstand, es ist also das Peucedanin als der Methyläther des Oreoselons aufzufassen. Der Schmelzpunkt des sorgfältig gereinigten Peucedanins ergab sich zu 109°, als Schmelzpunkt des Oreoselons fand Jassoy 175°, Haensel 177°. In der Litteratur finden sich dagegen für ersteren Körper die Zahlen 60°, 75°, 76°, 81—82°, 91° und 105°, für letzteren 177°, 156° und 173°. Weiter wird noch über die Einwirkung von Brom und Salpetersäure auf Peucedanin und Oreoselon, über die Acidylirung des Oreoselons, sowie über das dem käuflichen Rohpeucedanin in geringer Menge beigemischte *Oxypeucedanin* berichtet.

Ueber das *Pikrotoxin,* den Bitterstoff der sog. Kokkelskörner publicirten R. J. Meyer und P. Bruger[1]) eine Arbeit, durch welche die von Meyer bereits im verflossenen Jahre mitgetheilten Beobachtungen wesentlich ergänzt werden. Bekanntlich hielt man bislang das Pikrotoxin für eine chemische Verbindung $C_{30}H_{34}O_{13}$, welche unter verschiedenen Bedingungen in Pikrotoxinin $C_{15}H_{16}O_6$ und Pikrotin $C_{15}H_{18}O_7$ gespalten wird. Die Verff. zeigen nun, dass das „Pikrotoxin" genannte Product vom Schmelzp. 199—200° keine atomistisch construirte Verbindung ist, sondern ein Complex zweier, in bestimmtem, aber, wie es scheint, nicht molekularem Verhältniss zusammen krystallisirender Verbindungen, nämlich des Pikrotoxinins und des Pikrotins ist. Von ersterem enthielt das untersuchte Pikrotoxin 54—55%, von letzterem 45—46%. Zur quantitativen Trennung dieser beiden Bestandtheile des Pikrotoxins eignet sich die Bromirung desselben, bei der das Pikrotoxinin in ein Monobromderivat übergeht, während das Pikrotin unangegriffen bleibt. Durch Zusammenkrystallisiren der beiden Bestandtheile in dem Verhältniss, in welchem sie im natürlichen Pikrotoxin enthalten sind, gelangt man zu einem mit letzterem durchaus identischen Präparat. Das durch Entbromung seines Monobromderivats mittelst Zinkstaub erhaltene Pikrotoxinin $C_{15}H_{16}O_6$ krystallisirt sowohl wasserfrei wie auch mit 1 Molekül H_2O, löst sich in der Hitze in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, in der Kälte auch in Alkohol und Chloroform ziemlich leicht, schmeckt ausserordentlich bitter und ist das physiologisch wirksame Princip im Pikrotoxin. Es enthält zwei alkoholische Hydroxylgruppen und zeigt die stark reducirenden Eigenschaften der mehrwerthigen aromatischen Phenole. Ein drittes Sauerstoffatom hat die Function eines Lactonsauerstoffes. Durch Einwirkung von Alkalien wird die Lactonbindung gelöst und es entsteht die sehr unbeständige Pikrotoxininsäure $C_{15}H_{18}O_7$. Das Pikrotin $C_{15}H_{18}O_7$ krystallisirt in rhombischen Nadeln oder Prismen, welche bei 248—250° schmelzen und sich leicht lösen in absolutem Alkohol, ziemlich leicht in

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1898, 2958.

heissem Wasser, schwer in kaltem Alkohol und Wasser, sehr wenig in Aether und Chloroform. Pikrotin ist linksdrehend.

Ueber ***Rhabarberstoffe und damit verwandte Körper*** äusserte sich 'O. Hesse[1]) in einer Notiz, welche auf die letzten Mittheilungen Tschirchs[2]) über die Chemie der Abführstoffe Bezug nimmt. In der Mittheilung von A. Tschirch findet sich folgende Zusammenstellung: Chrysophansäure = $C_{14}H_5O_2(CH_3)(OH)_2$, Schmelzpunkt 172°. Emodin = $C_{14}H_4O_2(CH_3)(OH)_3$, Schmelzpunkt 216, 245 und 250°. Aloëxanthin = $C_{14}H_3O_2(CH_3)(CH)_4$, Schmelzpunkt 260—265°. Eine ähnliche Zusammenstellung gab Hesse vor mehreren Jahren im Pharmaceutical Journal über Stoffe, welche er aus der chinesischen Rhabarber dargestellt hatte: Chrysophansäure $C_{15}H_8O_2(OH)_2$, Emodin $C_{15}H_7O_2(OH)_3$, Rheïn $C_{15}H_6O_2(OH)_4$. Die weiteren Untersuchungen, welche Verf. inzwischen mit Chrysophansäure ausführte, ergaben den betreffenden Schmelzpunkt zu 186—188°. Kleine Beimengungen eines der Chrysophansäure ähnlichen und ihr hartnäckig anhaftenden Körpers drücken den Schmelzpunkt derselben (bis zu 154° beobachtet) herunter. Für das wasserfreie Emodin fand Hesse den Schmelzpunkt in Uebereinstimmung mit Liebermann gegen 250°. Das Emodin krystallisirt mit 1 Molekül H_2O in schönen, langen, orangerothen Nadeln und lässt sich in dieser Form leicht von einem gleich gefärbten Begleiter desselben befreien, welcher den Schmelzpunkt des Emodins ebenfalls erheblich herabdrückt. Für das Rheïn fand er ferner den Schmelzpunkt von 262—265°. Dasselbe ist offenbar nahe verwandt mit dem von Thorpe und W. Smith erhaltenen Aloxanthin (Aloëxanthin von Tschirch).

Santoninum. Welmans[3]) bezeichnet die Fassung der Erkennungsprobe: Santonin mit Schwefelsäure und Wasser zu schütteln, dann Eisenchlorid zuzufügen, als unzulänglich, weil in Folge der Erhitzung die Schwefelsäure-Santoninmischung fast nie farblos bleibt, sondern eine geringe Rosafärbung annimmt; etwaige Verunreinigungen lassen sich doch bei dem späteren Befeuchten mit Schwefelsäure erkennen, wesshalb die erstgestellte Forderung des Farblosbleibens fortbleiben kann. Die Erkennungsprobe mit Eisenchlorid geht nach Welmans glatt und mit besonderer Schärfe in folgender Weise von Statten: „Etwa 0,05 bis 0,1 g Santonin übergiesst man in einem trockenen Reagensglase mit ungefähr 2 cc Schwefelsäure, giebt etwa ebensoviel Alkohol hinzu und schüttelt um, wodurch das Gemisch ins Sieden geräth. Lässt man in diesem Augenblicke 2 bis 3 Tropfen Eisenchloridlösung zufliessen, so entsteht eine prachtvolle, erst blutroth, alsbald aber rothviolett werdende, beständige Färbung.“ Eine peinliche Einhaltung der Gewichts- und Volumverhältnisse ist hierbei nicht erforderlich.

Zur *Constitution des Artemisins.* In der Märzsitzung der

---

1) Ber. d. d. Pharm. Ges. 1898. 6. 2) Vergl. d. Ber. S. 381.
3) Pharm. Ztg. 1898. 908.

Chem. Ges. in Frankfurt a. M. berichtete Freund[1]) über die ersten Resultate, welche L. Mai bei der Untersuchung des Artemisins gewonnen hat. Letzteres wurde von E. Merck in den Mutterlaugen des Santonins $C_{15}H_{18}O_3$ aufgefunden und auf Grund der Analysen, die zur Formel $C_{15}H_{18}O_4$ führten, vermuthungsweise als Oxysantonin angesprochen. Das Artemisin enthält nach Mai's Vermuthung eine Lactongruppe, denn es liess sich das Silbersalz $C_{14}H_{19}O_3 . CO_2Ag$ darstellen, welches in den Methylester übergeführt werden konnte. Bei der Zinkstaubdestillation lieferte es einen Kohlenwasserstoff, der nach der mit dem Pikrat ausgeführten Analyse als Dimethylnaphthalin $C_{10}H_6(CH_3)_2$ anzusprechen ist. Doch schmilzt dieses Pikrat bei 119°, während das Pikrat des aus Santonin erhaltenen Dimethylnaphthalins bei 139° schmelzen soll.

Reines Strophanthin wird nach Thoms[2]) wie folgt dargestellt: Die Samen werden in einem Mörser zerstossen, durch Pressen von dem grössten Theile des fetten Oeles befreit und die letzten Antheile desselben mit Petroleumäther ausgewaschen. Die wieder getrockneten Samen werden sodann in einem Percolator mit 70 %igem Alkohol kalt extrahirt, der Auszug durch Abdampfen auf dem Wasserbade vom Alkohol befreit und der Rückstand mit kaltem Wasser ausgezogen. Der wässrige Auszug wird so lange mit Bleiessig versetzt, als noch eine Fällung entsteht, aus dem Filtrat durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniumsulfat das überschüssige Blei ausgefällt und nunmehr durch Eintragen von gepulvertem, von organischen Basen vollkommen freien Ammoniumsulfat in grossem Ueberschuss das Strophanthin vollkommen abgeschieden. Man erhält so ein zwar amorphes, jedoch sehr reines, stickstofffreies Product, während das nach der bisher üblichen Fraser'schen Methode gewonnene Strophantin noch stickstoffhaltige Körper enthält. Das nach der Thoms'schen Methode gewonnene Filtrat von der Ammonsulfatlösung lieferte nämlich nach starkem Ansäuern mit Schwefelsäure auf Zusatz von Kaliumwismuthjodidlösung einen reichlichen rothen Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit verdünnter Schwefelsäure und darauffolgend mit Wasser durch feuchtes Silbercarbonat zerlegt wurde. Nach der Abscheidung des in Lösung gegangenen Silbers aus dem Filtrat durch Salzsäure hinterblieb beim Abdampfen des salzsauren Filtrates auf dem Wasserbade ein gelblich gefärbter, krystallinischer Rückstand, der sich durch die Behandlung mit kaltem absoluten Alkohol in zwei Fractionen zerlegen liess; das hierdurch gewonnene, in kaltem Alkohol leicht lösliche Salz erwies sich als salzsaures Cholin, während der schwer lösliche, basische Körper als Trigonellin erkannt wurde.

Zur *Kenntniss des Strophanthins.* Die dürftigen und sich widersprechenden Litteraturangaben über das Strophanthin gaben

---

1) Chem. Ztg. 1898. 21. 2) Ber. d. d. Chem. Ges. 1898. S. 271.

Veranlassung zu zwei Arbeiten [1]), welche sich mit dem Studium dieses Pflanzenstoffes beschäftigen. L. Kohn und V. Kulisch haben das Strophanthin krystallisirt und gänzlich stickstofffrei erhalten, indem sie die von dem fedrigen Schopfe befreiten, möglichst fein zerstossenen Samen zwecks Entfernung des fetten Oeles mit Petroläther extrahirten, trockneten und nun mit 70%igem Alkohol erschöpften. Die alkoholischen Extracte wurden mit basischem Bleiacetat und Bleioxyd gefällt, das Filtrat durch H_2S entbleit und die wieder filtrirte Flüssigkeit im Vacuum eingeengt, worauf nach mehrtägigem Stehen Roh-Strophanthin in der Ausbeute von 3—5 g pro 1 kg verarbeiteten Kombé- und Hispidussamen auskrystallisirte. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser wurde ein rein weisses mikrokrystallinisches, neutrales Product erhalten. Die Analyse ergab 60,53 % C und 7,85 % H, entsprechend der schon von Arnaud aufgestellten Formel $C_{31}H_{48}O_{12}$, während die von Fraser angegebenen Formeln $C_{16}H_{26}O_8$ oder $C_{20}H_{34}O_{10}$ nicht in Frage kommen. Nach Letzterem soll das Strophanthin ein Glycosid sein, was indess nach den Versuchen der Verff. sehr zweifelhaft wird. Das bei der Spaltung des Strophanthins durch Mineralsäuren neben dem unlöslichen Strophanthidin entstehende wasserlösliche Spaltungsproduct reducirte zwar Fehling'sche Lösung, gab aber sonst keine für eine Glycose charakteristische Reaction und ist vielleicht gar kein einheitliches Product. Diese Vermuthung der Verff. findet directe Bestätigung durch die zweite von Fr. Feist ausgeführte Arbeit. Nach Feist vermag das Strophanthin mehrere Hydrate zu bilden; es schmilzt schwefelsäuretrocken bei 170° unter Zersetzung und ist hygroskopisch. Verf. glaubt für das über Schwefelsäure oder bei 105° getrocknete Strophanthin die Formel $C_{32}H_{48}O_{16}$ annehmen zu sollen. Das bei der Hydrolyse des Strophanthins neben dem unlöslichen Strophanthidin entstehende wasserlösliche Product enthält eine in Methylalkohol unlösliche, bei 207° schmelzende Substanz $C_{13}H_{21}O_{10}$, deren Natur noch zu ermitteln ist, und einen in Methylalkohol löslichen, stark reducirenden, sehr schwer erstarrenden Sirup, aus dem ein bei 95° schmelzender Zucker isolirt wurde, der ebenfalls noch weiter zu untersuchen ist. Das in Wasser unlösliche Spaltungsproduct des Strophanthins, das bisher weder analysirte noch sonstwie untersuchte Strophanthidin, erhielt Feist als schön krystallisirenden, in Wasser und Aether unlöslichen, in Benzol und Chloroform schwer, in Alkohol leicht löslichen neutralen Körper. Es schmilzt bei 169—170°, zersetzt sich bei 176° unter Aufschäumen, erstarrt beim Erkalten und schmilzt dann erst bei 232°. Das Strophanthidin hat die Zusammensetzung $C_{26}H_{38}O_7 + 1\frac{1}{2}H_2O$ und giebt beim Trocknen leicht 1 Mol. Wasser ab. Da es bei der Oxydation mit Chromsäure Benzoësäure liefert, so ist es mit Sicherheit als ein Benzolderivat anzusprechen. Auf Fehling'sche Lösung ist es ohne Wirkung. Strophanthidin enthält keine Methoxyl-

1) Ber. d. d. Chem. Ges. 1898, 514 u. 534.

gruppen, vereinigt sich nicht mit Phenylhydrazin und verhält sich gegen Alkali als ein Ester.

Polarimetrische Bestimmung des Strophanthins; von Ed. Dowzard[1]). 100 cc Tinctur werden zu 20 cc eingeengt, mit 2 cc basischer Bleiacetatflüssigkeit versetzt, einige Minuten erwärmt und filtrirt. Das Filtrat wird zweimal mit warmem Wasser gewaschen. Filtrat und Waschwässer dampft man alsdann bis auf 10 cc ein und füllt genau bis auf 20 cc mit Wasser auf, worauf man durch ein trockenes Filter filtrirt. Man polarisirt dann im 200 mm-Rohre des Laurentschen Halbschattenapparates. Eine Minute entspricht 0,03 g Strophanthin pro 100 cc der geprüften Flüssigkeit.

Beispiel: 100 cc Tinctur werden wie oben behandelt. Drehung $+ 0{,}30$ giebt $\frac{0{,}03 \times 30}{5} = 0{,}18$ g Strophanthin in 100 cc Tinctur Die Drehung muss aus dem Grunde durch 5 getheilt werden, weil die Flüssigkeit fünfmal stärker ist, als die Originaltinctur. Bei der Bestimmung des Extractes der Ph. Brit. 1898 wird am zweckmässigsten in folgender Weise verfahren: 1 g Extract wird in 5 cc warmen Wassers gelöst, worauf man 2 cc basische Bleiacetatlösung hinzugiebt und die Mischung einige Minuten erwärmt und filtrirt. Der Niederschlag wird mit warmem Wasser gewaschen bis Filtrat und Waschwasser 20 cc betragen, worauf man die Drehung beobachtet und die Menge des Strophanthins wie in der Tinctur berechnet.

7. *Farbstoffe.*

Eine von Schaposchnikoff[2]) aufgestellten *Klassification der Farbstoffe* dürfte viele Leser interessiren. Man kann die Farbstoffe nach ihrem chemischen Charakter und ihrem Verhalten gegen die Fasern in vier grosse Klassen eintheilen: 1) Farbstoffe mit dem Character der Säuren; 2) Farbstoffe mit dem Charakter der Salze; 3) Farbstoffe mit dem Charakter der Basen und 4) indifferente Farbstoffe. Die Farbstoffe der ersten Klasse werden als freie Säuren verwendet. Die Faser nimmt an dem Färbeprocess theil, indem sie entweder die Farbstoffe dieser Klasse mit einem bestimmten Farbeneffect direct zu fixiren vermag, oder aber dazu eines Zusatzes anderer Stoffe bedarf, der Beizen. Zu dieser Klasse gehören u. a. die Nitrofarbstoffe, Azo-, Azoxy-, Tetrazofarbstoffe etc. etc. Die zweite Klasse umfasst die Farbstoffe, welche Derivate von Benzidin und anderen p-Diaminen sind und in Form der Natriumsalze der Carbon-, bezw. Sulfosäuren geliefert werden. Man bezeichnet sie auch als Salzfarbstoffe. Die dritte Klasse bilden die Farbstoffe, welche basischen Charakter besitzen. In den Färbeprocessen werden die Salze dieser Farbstoffe durch die Faser gespalten, so dass die Säure im Bade bleibt, die Farbbase aber sich mit der

1) Pharm. Journ. and Transact. 1898, Aug. 2) Chem. Ztg. 1898. 2255.

Faser verbindet. Die vierte Klasse endlich umfasst die Farbstoffe, welche durch ihre Unlöslichkeit in den Lösungsmitteln, welche zum Färbebade dienen, charakterisirt werden, weshalb sie als indifferente Farbstoffe bezeichnet werden können. Sie zerfallen in solche, welche direct auf der Faser entwickelt werden, wobei diese also gewissermaassen nur die Rolle des Reactionsraumes spielt, und in die Farben, welche bereits im fertigen Zustande verwendet werden. Man fixirt sie auf der Faser oberflächlich mittelst des Anklebens (durch Albumin, Casein etc.).

Der bereits recht grossen Zahl von Indigosynthesen hat sich eine neue *allgemeine Synthese von Indigofarbstoffen* hinzugesellt, welche nach dem Urtheil von Fachmännern technischen Werth besitzt. R. Blank[1]) geht bei dieser Synthese von der Anilidomalonsäure $C_6H_5 . NH . CH(COOH)$, resp. wegen der Unbeständigkeit dieser Säure und der Schwerschmelzbarkeit ihrer Salze von dem auch leichter zugänglichen Ester der Anilidomalonsäure aus, der beim einfachen Erhitzen auf 260—265°, ohne jedes Condensationsmittel, unter Abspaltung von Alkohol den Indoxylring schliesst:

$$C_6H_5 . NH . CH\left\langle{COOC_2H_5 \atop COOC_2H_5}\right. = C_6H_4\left\langle{NH \atop CO}\right\rangle CH . COOC_2H_5 + C_2H_5OH.$$

Der Indoxylsäureester lässt sich mit grosser Leichtigkeit in Indigo umwandeln, indem die durch Verseifung des Esters erhaltene Indoxylsäure in alkalischer Lösung durch den Luftsauerstoff oder durch andere Oxydationsmittel glatt in Indigo übergeht. Analog dem Anilidomalonsäureester verhalten sich die entsprechenden Derivate der substituirten Aniline wie der aromatischen Amine überhaupt, womit die Herstellung von Indigofarbstoffen verschiedenster Art ermöglicht ist. Die Leichtigkeit, mit der die Indoxylsäuren in die entsprechenden Indigofarben übergehen, gestattet, mit Umgehung der Küpe die Farbstoffe direct auf der Faser aus den Indoxylsäuren zu entwickeln (Patent der Bad. Anilin- und Sodafabrik). Der Anilidomalonsäureester wird aus Brommalonsäureester und Anilin erhalten und ebenso entstehen die alphylirten Amidomalonsäureester glatt durch Einwirkung der aromatischen Amine auf Brommalonsäureester $Ph . NH_2 + CHX(COOR)_2 = Ph . NH(COOR)_2 + HX$.

Zur *Kenntniss des Indigotin.* Der von O'Neill durch Behandlung von Indigotin mit Kaliumpermanganat und Essigsäure erhaltene Körper ist nach einer Untersuchung von L. Marchlewski[2]) als ein Diacetyldioxyindigotin anzusprechen. Die Entstehung der Verbindung verläuft in 2 Stadien. Während zuerst Dioxyindigotin durch Sprengung der doppelten „aliphatischen" im Indigotinmolekül angenommenen Bindung und Eintritt zweier Hydroxyle entsteht, wird in der 2. Phase des Processes das Dioxyindigotin acetylirt. Durch Einwirkung von siedendem Wasser auf die neue Verbindung findet eine theilweise Regeneration von Indigotin statt, während gleichzeitig Isatin und Essigsäure entsteht.

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1898, 1812. 2) Chem. Ztg. 1898. 11.

Unter dem Einflusse von Alkalien findet unter Abspaltung von Essigsäure ebenfalls theilweise Regeneration von Indigotin statt, daneben aber entsteht eine neue Säure, eine Diisatinsäure, welche dieselbe procentische Zusammensetzung wie die Isatinsäure, aber das doppelte Molekulargewicht besitzt. Die Säure bindet 1 Mol. NaOH, ist demnach wahrscheinlich einbasisch. Durch heisse Salpetersäure wird sie in Nitrosalicylsäure gespalten. Mit Brom liefert sie Substitutionsproducte.

8. *Eiweissstoffe und Fermente.*

Eintheilung der Proteïnstoffe. Nach A. Wróblewski [1]) sind Proteïnstoffe Körper, welche bei der vollständigen Spaltung durch Säuren als Endproducte Ammoniak, stickstoffhaltige organische Basen (wie Lysin, Histidin, Arginin, u. dergl.) und Amidosäuren (wie Glutaminsäure, Tyrosin u. dergl.) geben. Er empfiehlt folgende Eintheilung:

(Siehe Tabelle folgender Seite.)

Eine andere und bisher gebräuchliche Eintheilung der Proteinstoffe ist die von Hoppe-Seyler und Drechsel ausgearbeitete.

Ueber *die Constitution der Eiweissstoffe;* von A. Kossel [2]).

A. Schadel van der Does [3]) hat die interessante Beobachtung gemacht, dass *metallisches Silber das Koagulationsvermögen mancher Eiweisskörper aufhebt.* Er schüttelte 10 g Hühnereiweiss- oder Blutserum vom Kalbe mit ca. 0,05 g Silber kräftig während $^1/_2$—1 Minute und filtrirte dann. Die Filtrate zeigten unverändertes Verhalten gegen die gewöhnlichen Eiweissreagentien, koagulirten aber nicht, selbst nicht beim Erhitzen zum Sieden. Die Eiweisslösungen hatten, wie die Untersuchung der Asche ergab, Silber aufgenommen; dasselbe wirkte so fäulnisshindernd, dass die Lösungen selbst nach 3 Wochen noch keine beginnende Zersetzung zeigten.

Das nach Harnack's Verfahren durch Versetzen reinen Kupferalbumins mit kalter starker Natronlauge, Fällen des Gemisches durch Uebersäuern mit Salzsäure, Auswaschen und Dialysiren dargestellte *aschefreie Albumin* enthält noch allen Schwefel des Eiweiss, indess verhält sich derselbe nach Harnack [4]) in einer wichtigen Beziehung anders als im genuinen Eiweiss. Während das letztere bekanntlich eine alkalische Bleioxydlösung beim Kochen rasch schwärzt, fällt diese Reaction beim aschefreien Albumin vollständig negativ aus. Diese Thatsache lässt sich nur so erklären, dass bei der Herstellung des aschefreien Präparates die unoxydirten Schwefelatome innerhalb des Eiweissmoleküls in die oxydirte Verbindungsform übergeführt worden

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1897. 3045.
2) Deutsche med. Wochenschr. 1898, 581.
3) Ztschr. f. physiolog. Chem. 1898. 351.
4) Ber. d. d. chem. Ges. 1898, 1939.

I. Klasse: Eiweissstoffe.

1. Albumine	Eieralbumin Serumalbumin Lactalbumin Muskelalbumin Pflanzenalbumine u. dergl.
2. Globuline	Eierglobulin Serumglobulin Lactoglobulin Fibrinogen Myosin Pflanzenglobuline Vitelline (?) u. dergl.
3. Alkohollösliche Eiweissstoffe . . . . . 4. Albuminate	hauptsächlich pflanzl. Ursprungs
5. Acidalbumine	Syntonin u. dergl.
6. Coagulirte Eiweisstoffe	Fibrin Paracaseïn In der Hitze coagulirtes Eiweiss

II. Klasse: Zusammengesetzte Eiweissstoffe.

1. Glycoproteide	Mucine Mucoïde
2. Hämoglobine, 3. Nucleoalbumine	
4. Caseïne	Kuhcaseïn Frauencaseïn
5. Nucleïne, 6. Amyloid, 7. Histone (?)	

III. Klasse: Eiweissähnliche Substanzen.

1. Unterklasse: Die Gerüstsubstanzen.

1. Keratine, 2. Elastine.	
3. Collagene	Collagen Leim u. dergl.

2. Unterklasse: Albumosen und Peptone.

3. Unterklasse: Enzyme.

1. Proteolytische Enzyme	Pepsin Trypsin Papayotin u. dergl.
2. Amylolytische Enzyme	Diastase Invertin u. dergl.
3. Fettspaltende Enzyme	Steapsin u. dergl.
4. Glycosidspaltende Enzyme	
5. Amidspaltende Enzyme	Urase u. dergl.
6. Gerinnungsenzyme u. dergl.	Labenzym u. dergl.

sind. Bei der Einwirkung von Halogen auf Eiweiss wird ebenfalls der Schwefel des letzteren nur oxydirt; kein Halogeneiweiss enthält mehr bleischwärzenden Schwefel (Hopkins und Pinkus). Bei stärkerer Einwirkung der Halogene wird zuvörderst $1/3$ des Gesammtschwefels abgespalten unter Bildung von Halogeneiweisskörpern mit etwa 1,1—1,2 % Schwefel (Hopkins und Pinkus); hierauf wird auch das zweite Dritttheil abgespalten, was Producte von ca. 0,6 % S ergiebt, und endlich scheint der Schwefel völlig abgespalten zu werden (Blum und Vaubel). Hieraus folgt mit grosser Wahrscheinlichkeit, dass in dem Molekül des Eieralbumins mindestens drei Atome Schwefel enthalten sind, was für das Molekulargewicht des Albumins ein Minimum von annähernd 5000 ergeben würde.

Ueber die *Abspaltung eines Kohlehydrates aus dem Eiweiss* des Hühnereiweiss berichtete O. Weiss[1]). Dasselbe ist der Rhamnose isomer, hat also die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_5$ und ist seinem ganzen Verhalten nach als Methylpentose aufzufassen. Diese directe Abspaltung des Kohlehydrates aus dem Eiweiss gestattet den Schluss, dass an dem Molekularbau des letzteren der Atomcomplex eines Kohlehydrates und zwar der Methylpentose betheiligt ist.

Versuche über die *Bindungsweise des Schwefels im Eiweiss*, von Fr. N. Schulz[2]) ausgeführt, haben ergeben, dass der Schwefel im Eiweissmolekül in zwei verschiedenartigen Formen vorhanden ist, nämlich durch Alkali abspaltbar und durch dieses Agens nicht abspaltbar.

Ueber den Nachweis von Dextrin, Gelatine und Pflanzengummi in Albumen ovi siccum von A. Bonnema[3]). Frisch getrocknetes Eiweiss reagirt deutlich alkalisch, das im Handel vorkommende trockene Eiweiss dagegen neutral oder schwach sauer. Verf. mischte zu Eiweiss je 5 % Dextrin, Gelatine und Gummi arabicum und verfuhr zum Nachweis dieser Substanzen in folgender Weise: Etwa 10 g von dem zu untersuchenden Eiweiss werden gepulvert, in einer Porzellanschale mit etwas Wasser übergossen und über freiem Feuer erwärmt, das Eiweiss gerinnt, man lässt einige Minuten kochen, um alles Eiweis vollständig abzuscheiden. Im Filtrate darf verdünnte Salpetersäure keinen Niederschlag hervorbringen, geschieht dies aber, so muss länger gekocht werden. Einige Cubiccentimeter des Filtrates lässt man 24 Stunden bei niedriger Temperatur stehen; bei Anwesenheit von Gelatine (noch bei 2 % derselben) gelatinirt die Masse. Zu einer anderen Portion des Filtrates giebt man in einem Reagensglase vorsichtig etwas starken Spiritus; entsteht dadurch eine starke Trübung, so zeigt diese Dextrin, Gelatine oder Gummi an. Beim Schütteln verschwindet die Trübung, kommt aber beim Zusatz von mehr

1) Centralbl. f. Physiol. 1898, 515. Vgl. dies. Ber. 1897, S. 545.
2) Ztschr. f. physiol. Chem. 25, 16.
3) Pharm. Weekblatt 1898, No. 41.

Spiritus wieder zum Vorschein. Verschwindet die durch Spiritus hervorgerufene Trübung nach Zusatz von etwas Salpetersäure nicht, so rührt sie vom Dextrin oder Gummi her. Dextrin wird nachgewiesen durch Kochen des Filtrates mit Jodjodkalium, welches eine rothe Färbung bewirkt; da aber nicht alle Dextrinarten diese Reaction geben, so untersucht man noch weiter mit Fehling'scher Lösung, welche nach einiger Zeit des Kochens die Reduction bewirkt. Ist kein Dextrin, aber Gummi anwesend, so bewirkt basisch essigsaures Blei einen Niederschlag. Basisches Bleinitrat mit Zusatz von Ammoniak fällt auch Dextrin aus.

Halogeneiweissderivate. Blum und Vaubel[1]) kamen bezüglich der Einwirkung der Halogene auf Eiweiss zu folgenden Hauptergebnissen: Setzt man Jod in Form von Jodkaliumlösung oder alkoholischer Tinktur einer Eiweisslösung (z. B. Ovoalbumin, Serumalbumin etc.) unter Erwärmen bis zur Sättigung zu, so tritt eine bestimmte Jodmenge in das Eiweissmolekül substituirend ein. Weder Neutralisation, noch auch stundenlanges Aufkochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien vermag diesem Jodeiweiss das Halogen zu entziehen. Analog wirken Brom und Chlor, ersteres bei etwas höherer Temperatur, letzteres in der Kälte. Es ergab sich ferner, dass die Halogene auch dann noch im Eiweissmolekül verbleiben, wenn durch vielstündiges Kochen mit Lauge allmälig aller Schwefel aus dem Molekül entfernt ist.

Das Studium der Halogeneiweissderivate von Blum und Vaubel[2]) führte im wesentlichen zu folgenden Ergebnissen. Die Eiweisssubstanzen besitzen eine besondere Affinität zu den Halogenen. Dieselbe spricht sich darin aus, dass Eiweiss, sobald es mit Halogen in Berührung kommt, mit demselben sich umzusetzen beginnt, wobei neben Hologenwasserstoff mit Halogen substituirte Eiweisskörper (Halogeneiweiss) entstehen. Bei der Halogenirung in dauernd neutraler Lösung gelangt man zuletzt zu Halogeneiweisssubstanzen mit constantem Gehalte an intramolekular gebundenem Halogen. Die Halogenatome treten in einen im Eiweissmolekül enthaltenen, mit einer Hydroxylgruppe versehenen Benzolkern ein. Damit verschwindet der positive Ausfall der Millon-schen Reaction. Der die Millonsche Reaction hervorrufende Komplex lässt sich von dem schwefelhaftigen Antheile der Eiweissmoleküle trennen; dabei bewahren beide Theile die hauptsächlichsten Reactionen der Eiweisssubstanzen, so auch die positive Biuretreaction. Im Eiweissmolekül sind mindestens zwei die Biuretreaction verursachende Gruppen vorhanden; die eine wird durch die Halogenirung unwirksam gemacht, während die andere bei derselben intact bleibt. Spaltet man das Eiweissmolekül mit Alkalien, so findet sich jene zweite die Biuretreaction gebende Gruppe an dem schwefelhaltigen Abspaltungsproducte.

Ueber das *Verhalten der Eiweissstoffe gegen Halogene* be-

1) Journ. pract. Chem. 1897, 393.
2) Journ. pract. Chem. 1898, 57, 365.

richteten auch F. G. Hopkins und St. N. Pinkus[1]). Nach denselben reagiren Brom und Chlor mit dem Ovalbumin unter Bildung voluminöser Niederschläge bereits in der Kälte und ohne Temperaturerhöhung, nur die Einwirkung von Jod erfordert ein Anwärmen auf 40°, um in der 1 %igen Lösung einen Niederschlag hervorzubringen. Die Producte haben sämmtlich einen zusammenziehenden bitteren Geschmack, blähen sich zwischen 160 und 200° auf unter Abgabe von Halogenwasserstoff und Verkohlung, dialysiren weder aus wässrig-alkalischer noch alkoholischer Lösung und geben die Xanthoproteïn- und Biuretreaction, jedoch weder Millon's noch Adamkiewicz' Reaction, noch die Reaction auf lose gebundenen Schwefel. In heissem Alkohol sind sie ziemlich löslich, schwerer löslich in kaltem Alkohol, Aceton, Wasser, unlöslich in Aether und Benzol. Sie sind kräftige Säuren, die Kohlensäure aus deren Verbindungen austreiben und mit Schwermetallen, namentlich Quecksilber, Blei und Silber, schwer lösliche Salze bilden. Beim Kochen mit Säuren und bei tryptischer Verdauung geben sie dialysirende halogenhaltige Substanzen, welche die Peptonreaction zeigen. Namentlich in den Bromirungsproducten der Eiweissstoffe dürften Verbindungen vorliegen, welche einen vollkommen neuen Angriffspunkt für die schon so oft vergeblich discutirte Constitutionsfrage der Proteïne geben, selbst wenn sie nicht unmittelbare Eiweissderivate, sondern, was wahrscheinlicher, lediglich Fragmente des Moleküls sind. Die bis jetzt bekannten Spaltungsstücke des Eiweisses sind fast sämmtlich Producte der Hydrolyse, von denen sich kaum sagen lässt, dass sie auch nur die allgemeinen Züge des Muttermoleküls beibehalten haben, während bei vorsichtiger Bromirung in der Kälte kaum so durchgreifende Aenderungen im Molekularbau der Proteïne eintreten dürften. Hiernach darf man dem weiteren chemischen Studium der Halogeneiweissverbindungen mit Interesse entgegensehen.

Eigone. Die Firma Eugen Dieterich in Helfenberg veröffentlichte Mittheilungen über ihre neuen Jodeiweisspräparate, Eigone genannt. Nach denselben haben die vielen von anderer Seite unternommenen Versuche zur Herstellung von Halogeneiweisspräparaten bisher nur geringen Erfolg gehabt. Entweder enthielten die Derivate zu wenig Jod, oder es war nur locker gebunden, oder aber die Endresultate waren keine Eiweisskörper mehr, sondern Zersetzungsproducte derselben. Es handelte sich nun darum, ein Verfahren ausfindig zu machen, wobei Jodeiweisskörper entstehen, welche 1) möglichst viel Jod organisch gebunden, 2) das Jod fest — intramolekular — gebunden enthalten, 3) constant sind und den Eiweisscharakter unverändert bewahrt haben, 4) das Jod durch den sauren Magensaft allein, nicht erst vollständig bei der alkalischen Darmverdauung abspalten lassen, 5) auch für innere und äussere Zwecke in leicht lösliche Form gebracht werden können, 6) sich durch völlige Ge-

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1898, 1811.

schmacklosigkeit und Ungiftigkeit auszeichnen, 7) unbegrenzt haltbar sind, 8) das Jod in statu nascendi zur Wirkung bringen. Der oben genannten Firma ist es nun gelungen, im Eigon ein Präparat darzubieten, das all' den vorher angeführten Anforderungen entspricht. Es hat eine constante Zusammensetzung und einen hohen Gehalt an gebundenem Jod. Drei Präparate, welche die Grundlage zu weiteren pharmaceutischen Zubereitungen bilden, sind genannt und beschrieben: 1) Alpha-Eigon = Albumen jodatum, 20 % Jod enthaltend (wasserunlöslich). 2) Alpha-Eigon-Natrium = Natrium jodalbuminatum, 15 % Jod enthaltend (wasserlöslich). 3) Beta-Eigon = Peptonum jodatum, 15 % Jod enthaltend (wasserlöslich).

Ueber die Jodeiweissverbindungen von K. Dieterich[1]).

Ueber Halogeneiweisskörper spec. Eigone. Von Karl Dieterich[2]).

Ueber Eigone. Beitrag zur Charakteristik der Jodeiweissverbindungen. Von Schürmayer-Hannover[3]).

Ueber Jodeiweisspräparate. Von A. Beddies[4]).

Ueber Eigone von Aufrecht[5]).

Ueber die als *Eigone* bezeichneten *Jodeiweisspräparate* von E. Harnack[6]), W. Vaubel[7]) und K. Dieterich[8]).

Darstellung von fast geruchlosen Verbindungen des Jodoforms mit Eiweisskörpern. Versetzt man eine Eiweisslösung mit einer Jodoformlösung bei Gegenwart eines Eiweissfällmittels, z. B. Alkohol, so entsteht ein aus der betreffenden Eiweissart und Jodoform bestehender Niederschlag, aus dem nach dem Trocknen fast die gesammte Menge des Jodoforms mit einem Jodoformlösungsmittel wieder entfernt werden kann. Wird indessen der Niederschlag einige Stunden auf ca. 120° erhitzt, so verbindet sich die Hauptmenge des Jodoforms, etwa 15 %, fest mit dem Eiweiss, so dass das Jodoform mit einem Lösungsmittel nur noch in kleinen Mengen davon zu trennen ist. Das so erhaltene Präparat stellt ein fast geruchloses und sterilisirbares Pulver dar, in welchem die hervorragenden antiseptischen Eigenschaften des Jodoforms voll zur Geltung kommen. D. R.-P. 95580. Knoll & Co., Ludwigshafen[9]).

Jodoformogen, ein geruchloses Jodoformpräparat. Von Ernst Kromayer[10]). Das Jodoformogen ist ein Jodoformeiweisspräparat, welches das in ihm vorhandene Jodoform derart festgebunden enthält, dass dieses durch die üblichen Jodoformlösungsmittel nur allmählig ausziehbar ist. Es stellt ein hellgelbliches Pulver dar, welches in Wasser unlöslich ist und bei 100° sterilisirt werden kann. Als Pulver ist es staubfein, trocken und ballt nicht zusammen, so dass es auch in dieser Beziehung einen Vorzug gegen-

1) Pharm. Centralh. 1898, 667. 2) Pharm. Ztg. 1898, S. 724.
3) Pharm. Centralh, 1898, S. 827. 4) Pharm. Centralh. 1898, S. 665.
5) Pharm. Ztg. 1898, No. 79. 6) Pharm. Ztg. 1898, 811.
7) Ebenda 812. 8) Ebenda 813. 9) Chem. Ztg. 1898, S. 106.
10) Berl. Klin. Wochenschr. 1898, 10, 217.

über dem Jodoform aufweist. Durch sein 3mal geringeres Gewicht ist es zudem in der Verwendung entsprechend sparsamer. Sein Hauptvorzug besteht aber darin, dass sein schwacher Geruch unter Verbänden, selbst bei relativ grossen Wundflächen, nicht wahrnehmbar ist, demnach auch niemand lästig wird. Verf. hat das neue nach dem angegebenen Verfahren hergestellte Antiseptikum in mehr als 100 Fällen mit so gutem Erfolg angewandt, dass er für das „beste, jetzt existirende Wundstreupulver" hält.

Jodoformogen, geruchloses Jodoformeiweiss. Von K. Gaab[1]). Mittheilung aus dem Laboratorium von Knoll & Co., chemische Fabrik, Ludwigshafen a. Rh.

Ichthalbin, das von Sack[2]) empfohlene Ichthyoleiweisspräparat, wird nach einem der Firma Knoll & Co. in Ludwigshafen ertheilten englischen Patent (No. 11344) auf folgende Weise dargestellt: Ichthyol wird einer Lösung von Eiweiss zugesetzt und verdünnte Schwefelsäure in die Mischung eingerührt. Der so erzeugte Niederschlag wird abgepresst, getrocknet und gepulvert. Um den widerlichen Geruch und Geschmack, welcher von Spuren eines ätherischen Oeles herrührt (?B.), zu entfernen, wird das Product 24 Stunden lang auf ca. 120° C. erhitzt, oder es wird mit Alkohol, Benzol, Ligroin, Chloroform usw. behandelt, wodurch das ätherische Oel extrahirt wird. Caseïn, Pepton und andere eiweissartige Substanzen können anstatt des gewöhnlichen Eiweiss verwendet werden. Die Producte sind geruchlose und fast geschmacklose Stoffe, welche durch die Magensäfte nicht verdaut werden können, wohl aber durch den Darm allmälig absorbirt werden.

Darstellung einer gegen Säuren beständigen und in Alkalien schwer löslichen Tanninalbuminatverbindung. D. R.-P. No. 99617 von Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld. Die durch Einwirkung von Tannin auf Eiweiss erhaltene Verbindung beider Stoffe hat man bekanntlich dadurch gegen ihre Zerlegung im Magensafte widerstandsfähig zu machen gesucht, dass man sie erhitzte oder mit Alkohol bezw. mit Säuren behandelte. Dasselbe Ziel erreicht man aber auch dadurch, dass man Formaldehyd auf die fertig gebildete Tannineiweissverbindung einwirken lässt. Das dabei entstehende Product ist in dem sauren Magensafte unlöslich, setzt auch seiner Spaltung durch den alkalisch reagirenden Darm einigen Widerstand entgegen, so dass es erst in den unteren Darmabschnitten in seine drei Bestandtheile zerfällt, wobei die zusammenziehende Eigenschaft des Tannins noch durch die fäulnisswidrige Wirkung des Formaldehyds unterstützt wird.

Darstellung von Tropon. Unter No. 93042 ist Finkler in Bonn ein Verfahren zur Gewinnung von Eiweisssubstanzen aus animalischen oder vegetabilischen Producten patentirt worden. In diesem Verfahren zur Herstellung von Eiweissstoffen aus

1) Pharm. Centralh. 1898, S. 182. 2) Dies. Ber. 1897, S. 557.

animalischen oder vegetabilischen Producten unter Trennung von den schmeckenden oder riechenden Beimengungen durch Kochen mit 10%iger Wasserstoffsuperoxydlösung und Entfernen der zerstörten resp. löslich gemachten Beimengungen durch Auswaschen mit Wasser, Alkohol, Aether, Benzin, Schwefelkohlenstoff oder neutraler Seifenlösung, kann nun nach einer neueren Patentanmeldung das Wasserstoffsuperoxyd mit Vortheil durch Chlorate, bezw. unterchlorige Säure, Phosphorsäure, phosphorige Säure, ferner durch verdünnte Laugen, resp. Säuren ersetzt werden. Der Erfinder giebt hierzu folgende zwei Beispiele an. Erhitzt man Fleischmehl mit der 30fachen Menge, 0,1 %iger Natronlauge kurze Zeit bis zur Verflüssigung, so kann man das gesammte Eiweiss durch Neutralisiren wiedergewinnen; zugleich wird das gesammte Fett und alle riechenden und schmeckenden Beimengungen verseift, bezw. zersetzt und löslich gemacht. Ein vorher fettarm gemachtes Fleischmehl giebt durch Kochen mit der 10fachen Menge 2%iger HCl seinen Rest an Fett, Schmeckstoffen und Salzen ab, wobei das Eiweiss aufquillt. Nach dem Auswaschen mit Wasser hinterbleibt ein weichflockiges, geruch- und geschmackloses Eiweisspulver, das vollständig fettfrei ist und fast ohne Rückstand verbrennt. Es enthält bis zu 95% Eiweiss, der Rest ist Wasser. Die Darstellung des Tropons haben die von Graf Douglas und Baron Bodenhausen gegründeten Troponwerke in Mülheim a. Rh. übernommen.

Lösliche Eiweisspräparate werden aus thierischen oder pflanzlichen Stoffen, wie Fleisch, Cacao und Cerealien, erhalten durch Behandlung derselben mit Ammoniak oder Lösungen von leicht dissociirbaren Ammoniakverbindungen unter einem Drucke von 2 oder mehr Atmosphären und bei einer Temperatur von über 120° C. Ein fixes Alkali oder Alkalicarbonat kann hinzugefügt werden. Nach Entfernung des Unlöslichen werden die Lösungen unterhalb der Coagulationstemperatur verdampft, bis ein trocknes Product erhalten wird. Es können auch die gelösten Eiweissstoffe durch Uebersättigen mit Säuren abgeschieden werden oder durch Zufügen von Salz oder Alkohol; das abgeschiedene Eiweiss wird dann mit einem Alkalicarbonat oder einer Säure combinirt und die Lösung bei niederer Temperatur verdampft. Engl. Pat. 12712. H. Bremer, München[1]).

Herstellung von wasserlöslichen Eiweissstoffen. Eiweissartige Stoffe, welche in warmem Wasser löslich sind und angenehmen Geruch und Geschmack haben, werden aus Samen in folgender Weise bereitet. Der Kuchen, welcher zurückbleibt, wenn Samen, wie z. B. Baumwollsamen, zwecks Entfernung des Oeles ausgepresst sind, wird von dem übrig gebliebenen Oele durch Zermahlen und Kochen mit Aether oder Ligroin befreit. Die gepulverte Masse wird dann in Wasser bei 60° C. suspendirt und mit hinreichend Sodalauge behandelt, um die Eiweissstoffe in

---

1) Durch Chem. Ztg. 1898, S. 930.

Lösung zu bringen. Die Lösung wird abfiltrirt und im Vacuum zur Trockne eingedampft, wodurch das Natriumsalz des Eiweissstoffes als gelbes bis braunes Pulver erhalten wird. Wenn Ammoniak statt Natron benutzt wird, so muss ein Ueberschuss angewendet werden. Die Albuminoïde werden aus der Lösung durch eine Säure gefällt, wieder in Natronlauge gelöst und die Lösung zur Trockne verdampft. Engl. Pat. 11513. Farbwerke vorm. Meister Lucius & Brüning, Höchst a. M.[1]).

Darstellung eines wasserlöslichen Präparates aus Caseïn und glycerinphosphorsauren Salzen. Eine verdünnte wässrige Lösung von Natriumglycerinphosphat oder eines anderen glycerinphosphorsauren Salzes wird mit Caseïn bei 30 bis 40° unter Umrühren zusammengebracht und das Filtrat nach 12stündigem Stehen im Vacuum bei 40—50° eingedampft. D. R.-P. 118117. Bauer &Co., Berlin[2]). Dies neue Eiweisspräparat, glycerinphosphorsaures Natriumcasein, welches aus dem Milchcaseïn dargestellt wird, führt den Namen *Sanatogen*[3]). Das Präparat ist leicht löslich und besitzt vor anderen Milchcaseïnpräparaten den Vorzug des besseren Geschmacks und Geruchs. Es wird theelöffelweise in den Mahlzeiten genommen, am besten in warmer Suppe, Cacao etc. Es muss vorher mit kaltem Wasser verrührt werden. Nach den Untersuchungen von G. N. Vis und G. Treupel scheint es weiterer Prüfung werth.

Darstellung von Eiseneiweisspräparaten. D. R.-P. No. 98387 von Anilinölfabrik A. Wülfing in Elberfeld. Vermischt man eine Lösung von Hühnereiweiss mit der Lösung einer Eisenverbindung von nitrosonaphtolsulfosauren Salzen und erwärmt hierauf unter Zusatz von Essigsäure zum Coaguliren des Eiweisses, so nimmt dieses eine gewisse Menge des Eisennitrosokörpers auf und hält letztere äusserst fest. Die so erhaltenen Präparate, die für medicinische Zwecke bestimmt sind, sind geschmack- und geruchlos, schwer löslich in Wasser, noch weniger löslich in verdünnten Säuren, dagegen leicht löslich in Alkalien bei Körpertemperatur, sie werden daher durch den Magensaft nicht verändert — speciell ist im Gegensatz zu anderen Eisenpräparaten eine Anätzung der Magenwandungen ausgeschlossen — und werden erst in der alkalischen Darmflüssigkeit gelöst und resorptionsfähig gemacht. Die Menge des Eisennitrosokörpers, welche man an das Eiweiss bindet, kann variirt werden, je nachdem man ein eisenreicheres oder ärmeres Product zu erhalten wünscht. Dargestellt wurden Eiseneiweisspräparate aus den Eisenverbindungen des α_1-Nitroso-β_1-naphthol-β_3-sulfosauren Natrons (Naphtholgrün) und des α_1-Naphtol-β-nitroso-α_2-sulfosauren Natrons.

Ueber Ferrohaemol. Von Joh. Tirmann[4]). Vor 14 Jahren gelang es Bunge in Dorpat, aus dem Eigelb der Hühnereier

1) Durch Chem. Ztg. 1898, S. 874. 2) Chem. Ztg. 1898, S. 608.
3) Münch. med. Wochenschr. 1898, S. 258.
4) Sonderabdr. aus Görbersdorf. Veröff. II. 1898.

eine eisenhaltige Verbindung darzustellen, die er Haematogen nannte. Seitdem ist dieses Präparat Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gewesen; niemand hat sich jedoch mit der Frage beschäftigt, ob man die im Eidotter enthaltene Eisenmenge auch künstlich, d. h. durch Fütterung von Hühnern mit einem resorbirbaren Eisenpräparat, erhöhen kann. Verf. ist dieser Frage näher getreten und hat 2 Hühner mit Ferrohaemol, einem leicht verdaulichen Eisenpräparat, 50 Tage lang gefüttert. Die in dieser Zeit gelegten Eier wurden dann mit Eiern, welche vor der Verabreichung von Eisen, von denselben Hühnern gelegt worden waren, verglichen, wobei sich folgendes ergab. Ein Theil des im Ferrohaemol eingeführten Eisens kann im Eigelb abgelagert und wahrscheinlich von dort auch zur Bildung von Haemoglobin für das wachsende Hühnchen verwerthet werden. Die Ablagerung des überschüssigen Eisens scheint eine gewisse Grenze nicht zu überschreiten, da Dotterscheiben von den verschiedensten Perioden der Ferrohaemoldarreichung, mit einander verglichen, eine fast gleiche Intensität in der Reaction zeigten, die aber wesentlich von der der Scheiben aus den Kontrolleiern differirte. Das in den Eiern nachgewiesene überschüssige Eisen scheint wie das normale Eiereisen nur locker organisch gebunden zu sein, so dass es durch die gewöhnlichen Eisenreagentien nachweisbar ist. Der mikroskopische Befund der Organe der getödteten Hühner zeigte ebenfalls, dass das Ferrohaemol resorbirt worden war, ohne eine Schädigung des Magendarmkanals verursacht zu haben.

Ferralbumose. Für dieses Präparat machte Dokkum[1]) seine Vorschrift bekannt: Fein gehacktes, vom Fett befreites Fleisch wird mittelst künstlichen Magensaftes verdaut, das nach vollendeter Verdauung erhaltene Filtrat zur Beseitigung von Eiweiss aufgekocht, mittelst Soda genau abgestumpft, nochmals filtrirt und im luftverdünnten Raum zur Trockne eingedampft. Diese Albumose wird in 10 % wässeriger Auflösung durch eine Lösung von Eisenchlorid 1 : 10 gefällt, bis kein Niederschlag mehr entsteht, der Niederschlag gesammelt, gewaschen, getrocknet, zerrieben und durch ein Sieb von 40 Maschen auf das Centimeter (No. 6 des D. A.-B. III.) gesiebt. Der Eisengehalt beträgt 10 % (= 15 % Fe_2O_3).

Protalbin-Silber (Largin), welches von E. Merck in Darmstadt dargestellt wird, ist bekanntlich eine Silbereiweissverbindung[2]). Der Eiweissantheil, das von Lilienfeld zuerst isolirte Protalbin, wird als ein alkohollösliches Spaltungsproduct der Paranucleoproteïde bezeichnet. Die klare, gelb gefärbte wässerige Lösung des Largins — eines weissgrauen Pulvers, das sich bei etwa 18° C. bis zu 10,5 % in Wasser auflöst — wird weder durch Chloride, noch durch Eiweiss gefällt. Das Largin ist auch in Glycerin, Blutserum, nativem Eiweisse, Alkali- und Acidalbuminen,

1) Pharm. Weekbl. 1898, No. 40.
2) Ph. Centralh. 1898, S. 109 u. 318.

Peptonlösungen etc. leicht löslich. Finger in Wien hat sich über die Wirksamkeit des Largins auf Grund klinischer Erfahrungen sehr anerkennend ausgesprochen.

Zur Auflösung von Protargol und Largin benutzt Wenda[1]) eine innen schwach angefeuchtete Glasflasche, in welche er die abgewogene Menge Protargol schüttet, dann stöpselt man die Flasche zu und schüttelt. Das Protargol vertheilt sich so als äusserst dünne Schicht an den Glaswänden. Hierauf setzt man die verordnete Menge destillirten Wassers zu und in einer Minute ist die Lösung fertig. Dasselbe Verfahren benutzt Verf. bei der Lösung von Largin (Protalbinsilber). Mitunter giebt das Largin hierbei eine trübere Lösung als gewöhnlich. Wenn man in solchen Fällen das Largin einfach auf die Oberfläche des Wassers in der Flasche schüttet und ruhig, ohne zu schütteln, stehen lässt, so erhält man eine nur opalisirende Lösung. Das ist sehr augenfällig bei nicht sehr verdünnten Lösungen (z. B. 0,1 : 50.0). Wegen des Silbergehaltes der beiden genannten Präparate sind natürlich braune Flaschen zu verwenden.

Sterile Haemoglobinlösungen, wie sie zu Injectionen unbedingt nothwendig erscheinen, erhält man nach v. Starck[2]) durch Filtration mittelst des Berkefeldfilters. Dabei ergiebt sich, auch wenn die H.-Krystalle nicht umkrystallisirt waren, ein Filtrat, in dem mikroskopisch nichts von Stromata rother Blutkörperchen mehr nachzuweisen ist. Natürlich dürfen die zu filtrirenden Lösungen nicht zu concentrirt sein. 4—5 %ige H.-Lösungen laufen noch ganz gut durch, concentrirtere auch, sofern das gelöste Haemoglobin ein- oder mehrmals umkrystallisirt war. Das eben dem Eisschrank entnommene Haemoglobin erweist sich zwar in der Regel auch steril, aber bei der Herstellung von Lösungen ist die Gefahr des Hineingelangens von Keimen vorhanden. Auch lassen sich die Lösungen fractionirt sterilisiren, doch ist das Filtriren durch Berkefeldfilter dann noch bequemer.

Der Eiweisskörper des Haemoglobins, das Globin, ist von N. Schulz[3]) einer sorgfältigen Untersuchung unterworfen worden, in deren Verlauf wichtige Aufklärungen über die Eigenart dieses noch wenig studirten Körpers sich ergaben. Das Globin, bezüglich dessen Darstellung auf die Originalarbeit verwiesen werden muss, ist ein gelbliches, lockeres Pulver und enthält keinen Phosphor. Als mittlere Zusammensetzung ergab sich C 54,97 %, H 7,20 %, N 16,89 %, S 0,42 %. Seinem chemischen Verhalten nach stellt es eine Base dar, welche aus ihrer salz- oder esterartigen Verbindung mit dem sauren Haematin durch Säuren abgespalten wird. Dies giebt uns auch eine Erklärung für die auffallend leichte Spaltbarkeit des Haemoglobins. Im Uebrigen gehört es seinen Eigenschaften nach zur Gruppe der Eiweisskörper,

---

1) Pharm. Centralh. 1898, No. 33. 2) Münch. med. Wochenschr. 1898, No. 3. 3) Ztschr. f. physiol. Chem. XXIV, 5, 6.

welche von Kossel als Histone bezeichnet worden sind. Ob das Globin bei der Hauptfunction des Haemoglobins, der Sauerstoffübertragung, irgendwie betheiligt ist, entzieht sich zur Zeit der Beurtheilung.

Aus dem Serum von Pferdeblut hat Edw. S. Faust[1]) ein von ihm *Glutolin* genanntes *Albuminoid* isolirt, das sich von den wahren Eiweisskörpern dadurch unterscheidet, dass es beim Kochen mit alkalischer Bleilösung keinen Schwefel abspaltet, auch schwefelärmer ist, als die wahren Eiweisskörper. Das Glutolin ähnelt darin dem Glutin, dass es bei der Spaltung durch verdünnte Mineralsäuren Glycocoll giebt, hat aber ein anderes Verhältniss zwischen Kohlenstoff und Stickstoff als die Glutine. Es löst sich in Alkalien und in Ammoniak und wird aus seinen Lösungen durch Säuren wieder gefällt. Beim Zufügen von wenig Kupfer zu seiner Lösung in Alkalien erhält man die Biuretreaction; Millon's Reagens giebt nur eine schwache Rothfärbung. Faust hält das Glutolin für die Muttersubstanz der leimgebenden Bestandtheile der Gewebe.

Neue Eiweisskörper aus thierischen Organen sind von Blumenthal[2]) dargestellt worden. Dieselben gehören alle der zuckerabspaltenden Eiweissgruppe an und liefern bei der Zersetzung Kohlehydrate. Es sind dies: 1) ein Nucleoalbumin der Thyreoidea, 2) ein Nucleoalbumin der Milz, 3) ein Nucleoalbumin der Hirnsubstanz. Durch Kochen mit Wasser liessen sich aus der Thyreoidea und Milz geringe Mengen, von der Hirnsubstanz reichlichere Mengen von einem durch Essigsäure fällbaren Körper gewinnen, der phosphorreich war und beim Kochen mit 2 Volumprocent HCl Xanthinbasen und Pentosen abspaltete. Die Rückstände der Thymus, Thyreoidea, Milz und Hirnsubstanz, welche nach Extraction dieser Organe mit heissem Wasser geblieben waren, lieferten nach Kochen mit concentrirter Salzsäure und Phloroglucin reichlich Furfurol, so dass die Anwesenheit weiterer pentosenabspaltender Substanzen vermuthet wurde, was sich für die Thyreoidea, Thymus und Hirnsubstanz auch hat bestätigen lassen. Es können also aus zahlreichen Organen Nucleoalbumine isolirt werden, die ein Kohlehydrat in der Form von Pentose enthalten, und da doch die Nucleoalbumine hauptsächlich aus der Kernsubstanz der Zelle stammen, so dürfte es als erwiesen erachtet werden, dass die Zellkerne aller oben angeführten Organe eine Eiweissverbindung enthalten, aus der Zucker abgespaltet werden kann.

Die Proteïnstoffe der Erbse und der Linse. Osborne und Cambell[3]) hatten bereits früher gefunden, dass das Globulin der Bohne und Linse durch wiederholte fractionirte Fällung in Fractionen getrennt werden konnte, die einerseits vollkommen frei von coagulirbarer Substanz waren, andererseits nur aus coagulirbaren Stoffen bestanden. Ferner fanden sie das

1) Arch. f. experim. Path. 1898, 309. 2) D. Med.-Ztg. 1898, 6.
3) Journ. Amer. 1898, 348 u. 362, Ztschr. f. angew. Chem. 1898.

Legumin in jeder Hinsicht ähnlich dem der Wicke, in letzterer ausserdem ein neues Proteïd von verschiedener Zusammensetzung und Eigenschaften, welchem sie den Namen Vicilin gaben, da sie seine Anwesenheit zuerst in der Bohne (Vicia faba) nachwiesen. Weiterhin erwies sich das früher beschriebene Legumin der Erbse mehr oder weniger verunreinigt mit Vicilin; nach Entfernung des letzteren verschwanden alle Verschiedenheiten zwischen dem Legumin der Erbse und dem der Wicke, und Präparate von diesen beiden Früchten erwiesen sich in Zusammensetzung und Eigenschaften identisch. Die Linse enthielt dieselben Proteïnstoffe wie die Erbse, nämlich Legumin, Vicilin, Legumelin und Proteose. Die wässrigen Extracte der Linse, sowohl saure als neutrale, zeigten keine Verschiedenheit unter einander und mit den auf ähnliche Weise aus der Erbse erhaltenen, abgesehen davon, dass erstere mit Calciumchlorid und -sulfat starke Fällungen gaben, die in einem kleinen Ueberschuss von Calciumchlorid oder Chlornatrium sich lösten, während die Erbsenextracte nur einen unbedeutenden Niederschlag mit Calciumchlorid und keinen mit Calciumsulfat gaben.

Eine vollständige *Trennung der Albumosen von den Peptonen* erzielt man nach P. Müller[1]) leicht auf folgende Weise: Die von den Albumosen zu befreiende Flüssigkeit wird mit ungefähr dem gleichen Volumen 30%iger Eisenchloridlösung und dann so lange mit Kali- oder Natronlauge versetzt, bis die Reaction nur mehr schwach sauer ist. Das Filtrat von dem entstandenen voluminösen Niederschlag wird mit 1—2 Messerspitzen voll Zinkcarbonat tüchtig durchgerührt und dann filtrirt. Das nunmehr erhaltene Filtrat ist absolut albumosenfrei.

Ueber die *Trennung von Albumosen und Peptonen* theilte Lolke Dokkum[2]) Folgendes mit: Aus einer Auflösung von Albumosen und Peptonen, welche kein gerinnbares Eiweiss mehr enthält, kann man durch fractionirte Fällung mit verdünnter Eisenchloridlösung die Albumosen ausfällen, während die Peptone in Lösung bleiben. Der Niederschlag ist gelb gefärbt. Die Lösung muss neutral sein, ein Ueberschuss von Eisenchlorid ist zu vermeiden, da derselbe die gefällte Ferralbumose wieder löst. Die in Lösung bleibenden Peptone kann man durch Zusatz von Eisenchlorid an Eisen binden; wird eine solche Lösung der Dialyse unterworfen, so erhält man ein Präparat, welches man Solutio Ferri peptonati dialysata carnata (aus Fleisch bereitet) nennen kann.

Herstellung eines diagnostisch verwendbaren Eiweisspräparates (Erkennung der Tuberkulose beim Rindvieh). Man scheidet die primären Albumosen aus Lösungen käuflicher Eiweisspräparate vermittelst Alkohols ab und dampft das Filtrat im Vacuum ein. Das so erhaltene, aus Deuteroalbumosen und Peptonen bestehende

1) Ztschr. physiol. Chem. 1898, 26, 48.
2) Pharm. Weckbl. 1898, No. 45.

Präparat kann man ohne Nachtheil unter die Haut einspritzen. Es soll zur Erkennung der Tuberculose beim Rindvieh dienen. D. R.-P. 99383. R. Neumeister, Leipzig, und M. Matthes, Jena[1]).

Ueber die Synthese von peptonartigen Substanzen. Von Leon Lilienfeld[2]). Verf. ist die Darstellung eines synthetischen Peptons gelungen, welches in seiner Zusammensetzung, in seinen Reactionen etc. vollständig mit dem natürlichen Pepton übereinstimmt. Das Verfahren beruht auf der Kondensation von Phenol mit Amidoessigsäure unter Benutzung von Phosphoroxychlorid als Kondensationsmittel. Nach einigen Minuten ist die Reaction vollzogen und aus dem Reactionsgemisch lässt sich das Chlorhydrat des synthetischen Peptons durch Alkohol und Aether ausfällen. In Bezug auf den Nährwerth des neuen Körpers sind die Untersuchungen im Gange.

Ueber die *Möglichkeit einer Synthese des Albumins* nach Lilienfeld von Alfred H. Allen[3]).

Ueber Hefenpepton. Getrocknete Bierhefe enthält etwa 60 % Eiweissstoffe, die sich zum Theil den Gluten-Fibrinen analog verhalten, zum Theil aber dem in Fäulnissbacterien entdeckten Mycoproteïn ähnlich sind. Um zu untersuchen, ob sich diese Stoffe in ähnlicher Weise wie die Eiweisssubstanzen des Fleisches in lösliche Verbindungen (Peptone) überführen lassen, stellte M. Peters[4]) zunächst möglichst reine Hefe her, indem er dieselbe nach einander mit angesäuertem Wasser, Alkohol und heissem Wasser auswusch, um jede Spur der anhaftenden Nährflüssigkeit zu entfernen. Darauf wurde dieselbe bei passender Temperatur der Einwirkung verschiedener verdauender Agentien wie Salzsäurehaltigem Wasser mit Pepsin, Papaïn, Pankreatin ausgesetzt, nach einiger Zeit mit Natriumcarbonat neutralisirt, filtrirt und im Vacuum bei 60° C. zur Extractconsistenz eingedampft. Der Rückstand, welcher das Aussehen von Fleischextract besass, wurde zur Reindarstellung des Peptons mit 95 %igem Alkohol behandelt, der entstehende Niederschlag getrocknet, wieder in Wasser gelöst und die filtrirte Lösung nach Zusatz von Kochsalz bei 60 bis 75° im Vacuum eingedampft. Das so erhaltene Endproduct, pflanzliches Pepton, enthielt 72 % Eiweissstoffe, 12 % Asche und 10 % Wasser. Für die Zusammensetzung der Asche ermittelte Verf. folgende procentische Werthe: Phosphorsäure 5,99, Kali 4,61, Magnesia 0,70, Natron 0,20, Kalk + Kieselsäure 0,50, Eisen nur in Spuren. Die Frage, ob dieses Pepton mit dem aus Fleisch erhaltenen gleichartig ist, oder ob vielmehr jedem Eiweisskörper ein besonderes Pepton entspricht, lässt sich nach Ansicht des Verf. bei dem heutigen Stande der Kenntnisse nicht entscheiden.

Ueber das Antipepton und dessen emischen Charakter lag

1) Durch Chem. Ztg. 1898, S. 964. 2) Klin. ther. Wochenschr. 1898, S. 1184. 3) Pharm. Journ. 1898. 242. D. Pharm. Ztg. 1898, 651.
4) Rép. de Pharm. 1898, S. 403.

eine Arbeit von Kutscher[1]) vor. Nach den Arbeiten Kühne's und seiner Schüler soll sich bekanntlich die Spaltung der meisten Eiweisskörper durch das Trypsin so vollziehen, dass sich schliesslich Antipepton, Leucin, Tyrosin, Asparaginsäure, Tryptophan u. s. w. bilden. Eine genaue Definirung des Antipeptons fehlte bisher. Es wird in der Litteratur meist als einheitlicher Begriff behandelt, obgleich schon Kühne angedeutet hat, dass er dasselbe als ein Gemenge auffasst. Diese Vermuthung war richtig, wie Kutscher bei seinen Arbeiten erfahren hat. In dem sog. Antipepton fanden sich Lysin, Arginin und Histidin. Der Verf. sagt hierüber: Das Verfahren Kühne's zur Gewinnung des Rohmaterials von Fibrinantipepton liefert ein Gemenge heterogener Körper, unter denen die Hexonbasen in bedeutender Menge vorhanden sind, deren Zahl noch vermehrt werden kann, wenn man das rohe Antipepton (Kühne's) mit Hilfe von Phosphorwolframsäure zu reinigen versucht.

Ueber Sitosterin. Aus dem Fette der Weizen- und Roggenkeime stellte Richard Burián[2]) eine cholesterinähnliche Substanz her, welche in Form cholesterinähnlicher Blättchen vom Schmelzpunkt 137,5° C. erhalten wurde und den Namen Sitosterin erhielt. Die Verbindung hat die Formel $C_{27}H_{44}O + H_2O$ und besitzt das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = -26,71$. Aus den Mutterlaugen von der Sitosterindarstellung wurde noch ein anderer cholesterinartiger Körper vom Schmelzpunkte 127,5° C., das Para-Sitosterin, erhalten, welcher ebenfalls Brom addirte. Die specifische Drehung dieses Sitosterins ist $[\alpha]_D = -20,8$. Durch das Studium zahlreicher Derivate beider Verbindungen, so des Dibromides, der Acetylverbindung etc. wurde festgestellt, dass sowohl Sitosterin wie Para-Sitosterin von den bisher bekannten Phytosterinen verschieden sind.

Der bittere Bestandtheil des Ohrenschmalzes. Lannois und Martz[3]) haben nach dem Gautier'schen Verfahren zur Extraction von Leukomaïnen aus dem Ohrenschmalze eine gelbe, schwer krystallisirbare Substanz von bitterem Geschmacke erhalten. Wird dieselbe mit Ammoniak behandelt, so hinterbleibt ein unlöslicher Bestandtheil, der sich in warmem Wasser löst und beim Verdampfen im luftverdünnten Raume Krystalle bildet, welche unter dem Mikroskope wie Kreatininkrystalle erscheinen. Mit alkoholischer Zinkchloridlösung geben sie eine Chlorzinkdoppelverbindung. Mit Nitroprussidnatrium entsteht eine rothe Färbung (Weyl'sche Reaction). Obige ammoniakalische Lösung giebt nach Verjagen des Ammoniaks und Wiederauflösen in salzsäurehaltigem Wasser mit Platinchlorid ein Doppelsalz. Der bittere Ohrenschmalz-Bestandtheil scheint ein Leukomaïn zu sein.

Wahres Mucin, erzeugt durch einen pathogenen Bacillus fluorescens. Ch. Lepierre[4]) zeigt, dass Mucin sowohl in anorganischen als auch in organischen Nährflüssigkeiten durch Bacillus

---

1) Ztschr. f. phys. Chem. XXV. 3/4. 2) Chem. Ztg. 1897. 640.
3) Rép. de Pharm. 1898. 281. 4) Compt. rend. 126. 761.

fluorescenz entsteht; das Mucin kann sich aber unabhängig von der Fluorescenz bilden. Sind gewisse Stoffe zugegen (Lactate, Malonate, Tartronate etc.), so entsteht im Nährboden, wo der Mikrobe sich entwickelt, keine Fluorescenz. Nährböden, in denen Fluorescenz und Mucinbildung zu gleicher Zeit entstehen, sind Citrate, Succinate etc. Das durch den obigen Bacillus erzeugte Mucin enthält fast keinen Phosphor, es zersetzt sich durch Säuren unter Bildung eines reducirenden Zuckers. Es verhält sich wie ein wahres Mucin und nicht wie ein Nucleoalbumin.

Alginoide nennt Standford[1]) eine Reihe von ihm dargestellter Präparate, Verbindungen der Alginsäure mit Metallen, welche die Eigenschaft haben, den Magen unzersetzt zu passiren und sich erst im Darm in ihre Componenten zu zerlegen. Der Verf. hat die Formel der Alginsäure zu $C_{76}H_{80}N_2O_{22}$ festgestellt. Sie ist eine starke Säure und im Stande, die Kohlensäure aus ihren Verbindungen in der Kälte auszutreiben. Immerhin wird sie assimilirt und wird zu den Nährstoffen gerechnet. Löslich sind die Alginate der Alkalimetalle und des Magnesiums, unlöslich die der andern alkalischen Erden und der Schwermetalle. Eisen-Alginoid (Eisenalginat) wird erhalten, indem man Eisenchlorid mit Natriumalginat zersetzt, wobei ein gelatinöser, brauner Niederschlag entsteht, der getrocknet ein geschmackloses, unlösliches Pulver bildet, welches 10,97 % Eisen enthält und der Formel $C_{76}H_{77}Fe_3N_2O_{22}$ entspricht. Es ist in Ammoniak zu einer röthlichbraunen Flüssigkeit löslich. Am besten wird das trockene Pulver verwendet, welches bei Anämie und Chlorose sogar bei gleichzeitiger Anwesenheit von Magengeschwüren gute Dienste leistete, indem es zugleich Brechen und Uebelkeit hemmte. Es kann deshalb in Fällen angewendet werden, wo andere Eisenpräparate versagen, der Geschmacklosigkeit wegen auch bei Kindern. Es adstringirt die Darmschleimhaut nicht und verursacht keine Verstopfung, ist im Gegentheil etwas abführend. Es wird in Dosen von 2—15 g gegeben. Wismuth-Alginoid (Wismuth-Alginat) ist ein gelbes, 32 % Wismuth enthaltendes Pulver, welches durch Zersetzen von Wismuthnitrat durch Natriumalginat, beide in wässeriger Lösung, dargestellt wird. Es ist in Ammoniak löslich und bleibt beim Einengen gelöst, giebt daher eine neue Form von wasserlöslichem Liquor Bismuthi. Mercuro-Alginoid (Mercuroalginat) wird durch Zersetzen von Mercuronitrat mit Natriumalginat, beide in Lösung, dargestellt. Es bildet ein graues, 33 % Hg enthaltendes Pulver, das durch Ammoniak geschwärzt wird. Das Mittel wird als für Magen und Verdauung unschädlich angesehen. Mercuri-Alginoid (Mercurialginat), durch Fällen von Mercurinitrat durch Natriumalginat bereitet, ein weisslich graues, in Ammoniak lösliches Pulver. Die Lösung greift stählerne Instrumente nicht an. Alginoid-Antimon (Antimon-Alginat), ein weisses, 4,5 % An timon enthaltendes Pulver, welches durch Fällen von Antimon-

1) Pharm. Journ. 1898. VIII.

chlorid mit Natriumalginat, beide in Lösung, dargestellt wird. Es ist löslich in Ammoniak. Der Verdampfungsrückstand bleibt wasserlöslich. Alginoid-Arsenik, ein weisses, durch Fällen von Arsenchlorid mit Natriumalginat herstellbares, in Ammoniak lösliches und so einen neuen Liquor Arsenici darstellendes Pulver. Der bei der Verdampfung bleibende Rückstand bleibt in Wasser löslich. Alginoid-Alkaloide (Morphin 35 %, Strychnin 50 %). Alle Alkaloide gehen mit Alginsäure Verbindungen ein; die Salze sind löslich in Wasser. Alginoid-Magnesia. Die beiden Componenten Alginsäure und Magnesia verbinden sich bei Gegenwart von Wasser zu einer klaren Lösung. Wenn Magnesiumcarbonat zur Darstellung verwendet wird, wird Kohlensäure frei. Die Zusammensetzung ist $Mg_5(C_{76}H_{77}N_2O_{22})_2$; das Salz enthält 4,2 % Mg. In 40 %iger Lösung bildet es ein gutes Klebgummi.

Das aus Eiweiss durch Kochen mit Schwefelsäure oder durch Pankreasverdauung oder Fäulniss entstehende *Tyrosin*, bekanntlich ein Oxyphenylalanin 1,4 $C_6H_4(OH) . CH_2 . CH(NH_2) . COOH$, haben Erlenmeyer jun. und J. T. Halsey[1]) synthetisch erhalten, indem sie durch Erwärmen von p-Oxybenzaldehyd 1,4 $C_6H_4\left\langle{OH \atop COH}\right.$ mit Hippursäure $C_6H_5 . CO . NH . CH_2 . COOH$ in Gegenwart von Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat die p-Hydroxy-α-benzoylamidozimmtsäure

$$C_6H_4\left\langle{OH \atop CH}\right. : C\left\langle{COOH \atop NH . CO . C_6H_5}\right.$$

darstellten, diese mittelst Natriumamalgam zu Benzoyltyrosin

$$C_6H_4\left\langle{OH \atop CH_2 . CH}\right.\left\langle{COOH \atop NH . CO . C_6H_5}\right.$$

reducirten und aus letzterem durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure im geschlossenen Rohr das Benzoylradical abspalteten. Interessant ist die von Phisalix gemachte Wahrnehmung, dass das *Tyrosin als Schutzstoff gegen das Viperngift* wirkt. Auch der Tyrosin enthaltende Saft der Knollen von Dahlia wirkt in gleicher Weise.

Ueber das Jodospongin, die jodhaltige eiweissartige Substanz aus dem Badeschwamm; von Erich Harnack[2]). Zur Isolirung des jodhaltigen organischen Körpers aus den Schwämmen benutzt man am besten Mineralsäuren. Nach achttägigem Stehen mit 38 %iger Schwefelsäure (spec. Gew. 1,29) an einem mässig warmen Orte war das Gefüge der Schwämme fast vollständig gelöst, wobei sich eine fein vertheilte Masse von pulveriger Beschaffenheit abgeschieden hatte. Diese wurde abfiltrirt, in verdünnter Natronlauge gelöst, und diese Lösung in verdünnte Schwefelsäure filtrirt. Hierbei schied sich ein feinflockiger Niederschlag aus, der, nochmals in Lauge gelöst und mit Säure gefällt, einen reichlichen Jod-

1) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1897. 2981.
2) Ztschr. f. physiol. Chem. XXIV, 1898, S. 412; vergl. Apoth.-Ztg. 1897, S. 751.

gehalt ergab. Zur weiteren Reinigung wurde die Substanz in Ammoniak gelöst, mit Ammoniumsulfat ausgesalzen und auf dem Dialysator vom Salze vollständig befreit. Der Körper sieht, frisch gefällt, ziemlich hell aus, dunkelt aber beim Trocknen, selbst bei Luftabschluss, sehr rasch nach und erscheint bald wie ein braunschwarzes, melaninähnliches Pigment. Er zeigt eiweissartige Eigenschaften, verbrennt mit dem bekannten Geruche, giebt beim Kochen mit Alkalien einen leimigen und zugleich schwach ammoniakalischen Geruch, ist unlöslich in Wasser, nicht völlig unlöslich in Alkohol, löst sich leicht in Alkalien. Von den Eiweissreactionen fiel die Millonsche Probe unsicher, die Schwärzung beim Kochen mit alkalischer Bleioxydlösung positiv aus, dagegen negativ die Biuretprobe, die Zuckerreaction nach Molisch und die Adamkiewiczsche Reaction. Der mittlere Jodgehalt betrug 8,2 %. Die Substanz enthielt 0,5 % Aschebestandtheile. Die Elementaranalyse führte zu der Bruttoformel $C_{56}H_{87}JN_{10}S_3O_{23}$. Behandelte man die Schwämme mit Salzsäure statt mit Schwefelsäure, dann enthielt das Präparat nur noch 4,7 % Schwefel, etwa $^2/_3$ der Schwefelmenge des oben beschriebenen Präparates. Man darf daher annehmen, dass von den in obiger Formel enthaltenen 3 Atomen S das eine durch die Behandlung mit Schwefelsäure eingeführt worden ist; es ist daher wohl ohne Zweifel eine SO_3H-Gruppe in Abzug zu bringen. Ein Vergleich des Spongins mit dem Jodospongin zeigt, dass letzteres viel ärmer an N, viel reicher an J und S als jenes ist; dass aber das Verhältniss der procentischen S- zur J-Zahl in beiden wie 1 : 2 ist, oder mit anderen Worten: Das Jod wird nur von den schwefelhaltigen Atomgruppen der organischen Substanz des Schwammes aufgenommen. Diese schwefel- und jodhaltigen Atomgruppen, welche bei der Behandlung des Schwammes mit Mineralsäuren in Form des Jodospongins abgespalten werden, bilden dem Gewicht nach etwa $^1/_6$ des gesammten ursprünglichen Moleküls. Das letztere muss daher, wenn es nur 1 Atom J und demnach 2 Atome S enthält, einen Molekulargewicht von über 8000 besitze.

Ueber ein Oxyptomain, $C_8H_{11}NO$. Oechsner de Coninck[1]) hat das von ihm schon früher beschriebene Pyridinptomaïn $C_8H_{11}N$ in seinem Verhalten gegen Wasserstoffsuperoxyd geprüft. Er liess zu diesem Zwecke das Ptomaïn mehrere Wochen in einem Kolben vor dem Lichte geschützt in Berührung mit sehr verdünntem Wasserstoffsuperoxyd, von Zeit zu Zeit umschüttelnd. Man gewinnt so eine gelbliche Masse, die beim wiederholten Lösen in verdünnter Salzsäure und nachherigem Ausfällen mit Kalilauge ein weisses Product liefert. Das so gewonnene Oxyptomaïn $C_8H_{11}NO$ ist wenig löslich in heissem Wasser, dem es eine schwach alkalische Reaction ertheilt, in kaltem Wasser ist es unlöslich, löslich ist es hingegen in Aether, Alkohol und Chloroform. Es erweicht bei 250° und schmilzt ein wenig über 260° unter Zersetzung. Es löst sich

1) Compt. rend. 126. 651.

leicht in organischen und Mineralsäuren. Das Chlorhydrat $C_8H_{11}NO.HCl$ ist ein weisses krystallinisches Salz, das Chloroplatinat $(C_8H_{11}NO.HCl)_2PtCl_4$ ein orangegelbes Krystallpulver vom Schmelzpunkt 210°. Erhitzt man das Oxyptomaïn mit Zinkstaub, so wird das Ausgangsmaterial zurückgebildet.

Eine neue Methode zur Prüfung von Pepsin. Bei der gegenwärtig üblichen Prüfung des Pepsins nach dem D. A.-B. wird bekanntlich der Hauptwerth auf die physiologische Verdauungsprobe gelegt: 0,1 g Pepsin soll unter Beihilfe von Salzsäure 10 g Eiweiss peptonisiren und zur Lösung bringen. Da hierbei nicht nur die verdauende Wirkung des Pepsins, sondern in geringem Maasse auch die peptonisirende Kraft der Salzsäure in Frage kommt, hat Allen[1]) den Vorschlag gemacht, in der auf bekannte Weise erhaltenen Eiweisslösung die Peptone und Albumosen von dem etwa noch vorhandenen gelösten Eiweiss zu trennen und durch eine Stickstoffbestimmung die Menge der ersteren zu ermitteln. Er behandelt hierzu etwa 1 g gepulvertes Eiweiss mit 20 cc warmen Wassers bis zur Lösung, erhitzt dann zum Kochen, um das Eiweiss zu koaguliren und kühlt bis auf etwa 40° ab. Dann werden 0,1 g Pepsin und 25 cc $^1/_{10}$-Normalsalzsäure zugefügt und die Mischung 3 Stunden lang auf 40° C. erhitzt. Darauf setzt man die der angewendeten Salzsäure genau äquivalente Menge Natriumcarbonat zu und erhitzt 10 Minuten lang auf 90°, worauf man abkühlen lässt, das Ganze auf 100 cc auffüllt und durch ein trocknes Filter filtrirt. Das Filtrat enthält dann alle Albumosen und Peptone, während durch die Neutralisation gefälltes unverändertes Eiweiss und Syntonin auf dem Filter zurückbleiben. Nun werden 50 cc des Filtrates (= 0,05 g Pepsin) mit Zinksulfat gesättigt (ca. 60 g), während $^1/_2$ Stunde öfters umgeschüttelt und filtrirt. Das Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert und mit einem Ueberschuss von Bromwasser versetzt. Der hierdurch gebildete Niederschlag von Brompeptonen wird von der Flüssigkeit getrennt, getrocknet und gewogen. Nach dem Kjeldahl'schen Verfahren bestimmt man dann den Stickstoffgehalt und berechnet hieraus die Peptone. Die Albumosen findet man aus dem Stickstoffgehalt des Zinksulfatniederschlages. Die Summe beider entspricht der Verdauungskraft des angewendeten Pepsins.

Die Verdauungskraft des Pepsins in Gegenwart von Alkohol besprach C. Gymer[2]). Die in Glasgefässen ausgeführten Versuche thaten zunächst dar, dass, je grösser der Alkoholzusatz, um so verringerter die Verdauungkraft einer Pepsinlösung. Ersetzte er aber die Glasgefässe durch feuchte thierische Membran, so änderte sich das Verhältniss. Der Alkohol diffundirte durch diese hindurch und das in der Pepsinlösung enthaltene Eiweiss wurde mit derselben Energie verdaut, als ob überhaupt kein Alkohol beigemischt gewesen wäre. Es ist also auch anzunehmen, dass die

1) Pharm. Journ. 1897. 1435.
2) The pharmac. Journal 1897. No. 1434. 898.

Pepsinweine, unbeschadet ihres Alkoholgehaltes, im Magen das dem Pepsingehalte entsprechende Verdauungsvermögen entfalten. Aus gleichen Gründen kann man bei der Darstellung von Labessenz rectificirten Weingeist verwenden. Ebenso bildet eine Lösung von frisch bereitetem eingetrockneten Pepsin in verdünntem Glycerin, dem man 10 % rectific. Weingeist zufügt, ein schmackhaftes Pepsinpräparat,

Ueber die Wirkung der Pankreatine. E. Choay[1]) hat bei der Darstellung des Pankreatinextractes eine Abänderung der vom französischen Arzneibuche gegebenen Vorschrift insofern getroffen, als er die pankreatische Maceration nicht an der freien Luft bei niederer Temperatur (45°), sondern im Vacuum bei einer niedereren Temperatur als 38° verdunstete. Das von ihm so gewonnene Extract bildet schöne, blassgelbe Blättchen. Zur Prüfung des Werthes dieses Extractes wurde die eiweisslösende, stärkelösende und fettzerlegende Wirkung der in dem Extracte enthaltenen Fermente geprüft. Bei der letztgenannten Bestimmung wurde nach dem Verfahren von Hanriot die verseifende Wirkung des Fermentes auf Monobutyrin innerhalb einer bestimmten Zeit und einer bestimmten Temperatur geprüft, indem nach Ablauf der Versuchszeit die Menge der freigewordenen Buttersäure mit Hilfe einer Alkalilösung gemessen wurde. Das Extract peptonisirte im Vacuum in weniger als 6 Stunden eine 50 mal so grosse Fibrinmenge, während eine Handelswaare unter gleichen Bedingungen fast kein Fibrin löst. Analoge Erscheinungen zeigte das Extract im Gegensatz zur Handelswaare Stärkekleister gegenüber. Bei der Handelswaare ergab sich schliesslich hinsichtlich der fettzerlegenden Wirkung eine 10 mal schwächere Wirkung als beim Extract. Ein vom Verfasser nach dem Arzneibuche dargestelltes Präparat zeigte gegenüber Fibrin und Stärke ein gleiches Verhalten wie das Extract, nur die Wirkung auf fette Stoffe war bei dem Arzneibuchpräparate geringer als bei dem Extracte. Ob diese auffallende Verschiedenheit der beiden Präparate nur von der verschieden hohen Temperatur, die bei der Bereitung eingehalten wurde, abhängig ist, oder auf das Arbeiten bei gewöhnlichem und unter vermindertem Drucke zurückzuführen ist, lässt sich nicht so leicht entscheiden; dass die Lipase durch die Anwendung verschiedener Temperaturgrade bei der Bereitung des Extractes nicht in gleicher Weise intact bliebe, ist nach den Angaben von Hanriot ausgeschlossen.

Die chemische Beschaffenheit der Diastase. Nach Wroblewski[2]) ist die Diastase als ein Proteïnstoff zu betrachten, der den Albumosen im Allgemeinen sehr nahe steht. Sie ist in Wasser schwer löslich, quillt leicht und giebt schwer filtrirbare, nicht dialysirbare Lösungen. In 45—50 %igem Alkohol ist sie löslich, durch 60—70 %igen Alkohol fällbar. Diastase giebt eine deutliche

1) Journ. de Pharm. et de Chim. (6) 7, 418.
2) Ztschr. f. physiol. Chem. XXIV, 3.

Millon'sche Reaction, giebt sehr leicht, schon in der Kälte, Xanthoproteïnreaction, giebt Liebermann'sche Reaction, mit Essigsäure und Ferrocyanat eine Trübung, mit Salpetersäure eine solche, die im Ueberschusse der Säure löslich ist. Mit Sublimat giebt sie eine Trübung, die in Kochsalzlösung löslich ist, mit Bleizucker keinen Niederschlag, mit Bleiessig nur eine geringe Trübung, mit Phosphorwolfram- und Phosphormolybdänsäure giebt sie flockige Niederschläge, ebenfalls mit Tannin. Mit Quecksilberkaliumjodid fällt sie in Form einer gequollenen Verbindung. Diastase ist mit Magnesiumsulfat und Ammoniumsulfat aussalzbar. Sie coagulirt beim Kochen nicht, wird mit Essigsäure nicht ausgefällt, durch verdünnte Salzsäure dagegen beim Kochen, kalt nur mit concentrirter Salzsäure. Diastase wird durch sehr verdünnte Säuren und Alkalien nicht angegriffen, das Trypsin wirkt auf sie nicht, das Pepsin dagegen zerstört ihre Wirksamkeit.

Zur *Gewinnung von Taka-Diastase* wird nach einer Schilderung des japanischen Gelehrten Jokichi Takamine, nach welchem die Taka-Diastase übrigens benannt worden ist, Weizenkleie mit Wasser befeuchtet, gedämpft und nachem das Gemisch auf 40° abgekühlt ist, die Sporen des Pilzes Eurotium Oryzae (Taka-Moyashi) darauf ausgesäet und damit gemischt.. Die Masse wird zu einer 2 bis 3 cm dicken Schicht ausgebreitet, bei 25° C. und 80 % Feuchtigkeit gehalten. Nach 24 Stunden zeigt sich das Wachsthum des Pilzes und nach 40 bis 50 Stunden ist die grösste Menge an Diastase erzeugt. Die Masse wird aus dem Raume entfernt und abgekühlt, um das weitere Wachsthum des Pilzes zu hemmen. Die so erhaltene Masse heisst Taka-Koji; sie kann in frischem Zustande verwendet oder behufs Aufbewahrung getrocknet werden. Aus dem Taka-Koji erhält man durch Ausziehen mit kaltem Wasser und Eindampfen der Auszüge im Vacuum ein sirupdickes Extract, aus dem durch allmäligen Zusatz der vier- bis fünffachen Menge starken Alkohols unter fortwährendem Rühren die Diastase und andere Eiweissstoffe gefällt werden, während Zucker in Lösung bleibt. Der weisse flockige Niederschlag wird von der Flüssigkeit getrennt und ausgeschleudert, dann mit starkem Alkohol gewaschen, hydraulisch abgepresst und an der Luft getrocknet. Das so erhaltene gelblichweisse, geruchlose, angenehm nussartig schmeckende, in Wasser fast völlig lösliche, nicht hygroskopische, amorphe Pulver ist die Taka-Diastase des Handels, welche im Stande ist, das hundertfache Gewicht Stärke in zehn Minuten zu verzuckern. Durch Wiederholung der Alkoholfällung kann die diastatische Wirkung noch vergrössert werden. Die grösste verzuckernde Kraft äussert die Taka-Diastase bei 62 bis 64° (bei 70° wird sie zerstört); die wässerige Lösung ist nicht haltbar, sie zersetzt sich in wenigen Tagen. Von der Malz-Diastase unterscheidet sich die Taka-Diastase dadurch, dass sie nicht die Lintner'sche Reaction (Blaufärbung mit Guajaktinctur und Wasserstoffperoxyd) giebt [1]).

1) Bullet. of pharm. 1898, 157.

Vergleichende Versuche über die verdauende Wirkung der Takadiastase haben Stone und Wright[1]) gezeigt, dass die Wirkung der Takadiastase von Anfang an sich schneller äussert als diejenige der gewöhnlichen Malzdiastase. Andererseits wurde die vollständige Umwandlung der Stärke in Formen, welche mit Jod keine Farbreactionen mehr geben, weit früher durch die Malzdiastase bewirkt, während die Takadiastase dieses Resultat kaum nach mehreren Stunden erreichte. Die Producte der Einwirkung der Takadiastase waren stets von niedrigerer specifischer Drehung als die der Malzdiastase, was eine schnellere Umwandlung in Maltose anzeigt. In einer bestimmten kurzen Zeit ist das wirkliche Verzuckerungsvermögen der Takadiastase entschieden dem der Malzdiastase überlegen. Ferner ergaben die Versuche, dass Takadiastase zur quantitativen Bestimmung der Stärke unter den vorhandenen Bedingungen nicht zu verwenden ist. Trotzdem ist es möglich, dass eine Modification dieser Bedingungen oder des Materiales selbst bessere Resultate später ergeben kann. Dagegen ist es sicher, dass in der Grossindustrie die Billigkeit und Haltbarkeit des Taka-koji und der Takadiastase dieselben empfehlen werden, während ihre Fähigkeit, eine sehr grosse Menge der in einem Korne enthaltenen Stärke in Zucker innerhalb einer sehr kurzen Zeit umzuwandeln, sie zu einem sehr werthvollen Ersatze für Malz macht.

Ueber Pilzdiastase. Nach einer Mittheilung von W. Pfeffer[2]) ist durch Katz die Beobachtung gemacht worden, dass verschiedene Pilze: Penicillium glaucum, Aspergillus niger und Bacterium Megatherium in ähnlicher Weise wie Gerstenkeime Diastase absondern. Der Beweis wurde dadurch geführt, dass man dem Nährboden, auf dem die Pilze wuchsen, eine geringe Menge löslicher Stärke zufügte und dann nach einiger Zeit mit Jodlösung das Verschwinden der Stärke constatirte. Die letztere wird durch die entstehende Diastase in Zucker übergeführt, welcher den Pilzen als Nahrung dient. In dem Maasse, wie der Zuckergehalt des Nährsubstrates grösser wird, nimmt die Diastasebildung ab. Allerdings sind von den verschiedenen Zuckerarten und für die verschiedenen Pilze auch verschiedene Mengen erforderlich, bis dass die Diastasebildung aufhört. So wirkt Rohrzucker in 10 bis 15 %iger Lösung auf Penicillium, hingegen erst in 30 %iger Lösung auf Aspergillus hemmend ein. Maltose verhindert bei Penicillium in 10 %iger Lösung erst nach 14 Tagen, bei Bacterium Megatherium dagegen schon in 3 %iger Lösung die Bildung von Diastase. In ähnlicher Weise wirkt Milchzucker auf Penicillium ein, hingegen auf Bacterium Megatherium weit schwächer als Maltose. Bei einem gleichzeitigen Peptongehalte des Nährbodens sind grössere Zuckermengen erforderlich, um einen Stillstand in der Diastasebildung zu veranlassen. Zusätze von 3 bis 10 % China-

1) d. Chem. Ztg. 1898, Rep. 31.
2) Centralbl. f. Bacteriolog. etc II, 1897, 425.

säure, Weinsäure und Glycerin erwiesen sich ohne Einfluss auf die Menge der gebildeten Diastase. Die Pilze entwickeln das Enzym auch ohne Anwesenheit von Kohlenhydraten, nach Verlauf einer gewissen Zeit hört die Entwickelung auf, wenn ein bestimmter Gehalt an Diastase gebildet ist. Unter gewissen Bedingungen aber kann man die Organismen veranlassen, auch über diesen Grenzwerth hinaus Diastase zu produciren, wenn man nämlich die gebildete Diastase gleich nach der Entstehung aus der Lösung entfernt, am besten durch Zusatz von Tannin, wodurch sie ausgefällt wird. Die Pilzdiastase ist nicht mit der Gerstendiastase identisch, so soll z. B. die Guajakwasserstoffsuperoxydreaction bei beiden verschieden verlaufen, doch kann man für letztere eine ähnliche regulatorische Bildungsweise annehmen. Nach Brown und Morris producirt auch der Gerstenkeimling nach Zusatz von Zuckerlösung keine Diastase mehr.

Versuche über zellenfreie Gährung. Dem Einwand, dass nicht der Presssaft selbst, sondern die in ihm noch vorhandenen Mikroorganismen die Gährung veranlassen, beseitigt Buchner[1]) durch den Nachweis, dass auch durch Filtriren vollkommen keimfrei gemachter Presssaft starke Gährwirkung hat und dass trotz Zusatzes von antiseptischen Mitteln, welche die Lebensthätigkeit niedriger Organismen hemmen, die Gährkraft des Saftes erhalten bleibt. Gegen den weiter erhobenen Einwand, dass die beobachtete Kohlensäureentwicklung nicht durch alkoholische Gährung, sondern durch einen anderen Vorgang bedingt sei, macht Buchner geltend, dass im Presssaft bei gewöhnlicher Temperatur erst nach Zusatz von gährungsfähigem Zucker eine Gasentwicklung eintritt, dass bei dem Vorgang annähernd gleichviel Alkohol und Kohlensäure, wie bei der alkoholischen Gährung des Zuckers, auftreten und dass bei dem Process thatsächlich der Zucker verschwindet. Schliesslich hat Buchner auch den dritten Einwand, dass noch im Presssaft vorhandene lebende Plasmatheilchen die Ursache von dessen Gährwirkung seien, durch den Nachweis entkräftigt, dass auch abgetödtete (6 Stunden auf 100° erhitzte) Hefe noch Gährkraft besitzt, und allgemeine Plasmagifte, wie arsenige Säure, das Gährvermögen nicht aufheben.

Buchner und R. Rapp[2]) ist auch die *Herstellung von getrocknetem Hefepresssaft* geglückt. 500 g frischer Presssaft werden im Vacuumeindampfapparat von Soxhlet bei 20—25° rasch zur Sirupconsistenz eingedickt, dann in dünner Schicht auf Glasplatten aufgetragen und im Vacuum oder auch an der Luft im gewöhnlichen Wärmeschrank bei 22—35° getrocknet. Das völlige Trocknen des von den Platten abgeschabten Productes erfolgte schliesslich im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure. Es resultirten 70 g gelbliches, angenehm nach Hefe riechendes Pulver, das sich in Wasser wieder zu einer Flüssigkeit löst, die nach Zusatz von Saccharose nahezu dieselbe Gährkraft besitzt wie der ursprüng-

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1898. 572. 2) ebenda 1531.

liche Presssaft. Durch die werthvollen Buchner'schen Untersuchungen ist der Beweis erbracht worden, dass die lebenden Hefezellen zur Einleitung der alkoholischen Gährung nicht nöthig sind, dass somit der Gährungsvorgang nicht als physiologischer Act aufzufassen ist, sondern dass er durch eine enzymähnliche Substanz, die Zymase, eingeleitet wird, welche in der Natur allerdings nur in den lebenden Zellen entsteht. Damit ist es wieder einmal gelungen, einen anscheinend rein physiologischen, d. h. auf höchst complicirte Lebensprocesse begründeten Vorgang auf die verhältnissmässig einfache Wirkung eines bestimmten Stoffes zurückzuführen.

Ueber die Peroxydase des Eiters. Für die grosse Zahl derjenigen im Eiter, dem Speichel und in den Geweben enthaltenen oxydirend wirkenden Fermente, welche nicht den Sauerstoff der Luft, sondern nur den Sauerstoff des Wasserstoffperoxydes oder ähnlicher Peroxyde auf die als Reagens dienenden oxydirbaren Körper zu übertragen vermögen, schlägt Linossier[1]) die Bezeichnung Peroxydasen vor, während er den Namen Oxydasen[2]) für solche Fermente angewendet zu sehen wünscht, welche Oxydationen auf Kosten des freien Sauerstoffes bewirken. Die Peroxydase des Eiters bläut frische Guajaktinctur nur bei Gegenwart von Wasserstoffperoxyd und färbt unter denselben Bedingungen auch Paraphenylendiamin, Toluidine und Guajakol. Schon $^1/_2$ mg Eiter und 0,005 mg Wasserstoffperoxyd geben mit Guajaktinctur eine deutliche Blaufärbung. Die grosse Beständigkeit dieser Peroxydase gegen Temperaturänderungen ergiebt sich aus der Beobachtung, dass sie bei — 10° C. noch wirksam ist und in sauren Medien auch durch Erhitzen auf + 120° nicht zerstört wird. Zur Darstellung der Peroxydase des Eiters kann man sich der üblichen Methoden zur Gewinnung der Diastasen bedienen.

1) durch Chem.-Ztg. 1898, Rep. 120. 2) vgl. Ph. Centralh. 1897, 504.

III. Organo-therapeutische und Serum-Präparate.

Ueber organotherapeutische, insbesondere Schilddrüsenpräparate. Vortrag, gehalten auf der 54. Jahresversammlung des Schweizerischen Apothekervereins in St. Gallen, von C. Schaerges[1]).

Die wirksamen Principien organotherapeutischer Präparate von Spitzer[2]).

Ueber organotherapeutische Präparate von Posner[3]).

Für die Darstellung organotherapeutischer Präparate dürfte eine Erfahrung practische Bedeutung erlangen, die Franke[4]) bezüglich der Befreiung des Fleisches vom Fett gemacht hat. Er stellte fest, dass auch durch sehr langes Extrahiren von gepulvertem Fleisch mit Aether das Fett nicht vollständig ausgezogen wird. Franke erreichte dies nun dadurch, dass er das Fleisch zunächst mit Alkohol und dann erst mit Aether behandelt. 20 g Fleisch werden z. B. möglichst klein gewiegt und mit 100 cc 96 %igem Alkohol übergossen. Nach 24stündigem Stehen und öfterem Umschütteln wird der Alkohol mit einem Heber abgehoben und die Behandlung mit absolutem Alkohol noch zweimal in gleicher Weise wiederholt. Hierauf behandelt man das Fleisch zweimal mit gleich viel Aether in derselben Weise. Der schliesslich erhaltene Fleischrückstand wird dann auf dem Wasserbade vom Aether befreit, gepulvert und nochmals 24 Stunden im Soxhletschen Extractionsapparat mit Aether extrahirt. Erst dann darf angenommen werden, dass das Fleisch beinahe fettfrei ist.

Herstellung organotherapeutischer Präparate. Die frischen Organe, wie Thyreoidea, Suprarenaldrüsen, Hypophysis, Milz, Ovarien, Prostatadrüsen, Hoden, Mandeln, Thymusdrüse, werden zerkleinert und zwei Mal mit einer schwachen Lösung von Kochsalz extrahirt. Die Extracte werden filtrirt, mit einer Tanninlösung behandelt und im Dampfbade bis zur vollständigen Koagulation erhitzt. Nach dem Filtriren und Waschen wird die Masse

1) Schweiz. Wschr. für Chemie und Pharmacie 1898, No. 33.
2) Berl. Klin. Wschr. 1898, No. 37. 3) Deutsch med. Ztg. 1898, 19.
4) d. Ztschr. f. Untersuch. d. Nahrungsmittel 1898, 2.

bei gelinder Wärme getrocknet und pulverisirt. Engl. Pat. 29446. Hoffmann-La Roche & Co., Basel[1]).

Ueber den Halogenstoffwechsel und seine Bedeutung für den Organismus von F. Blum[2]).

Zur Chemie des Jods in der Schilddrüse von Rud. Tambach[3]).

Ueber die Jodsubstanz der Schilddrüse und ihre physiologische Bedeutung äussert sich Blum[4]) in einer kritischen Studie nunmehr endgültig dahin, dass das sogenannte Jodothyrin keine in der Schilddrüse präexistirende Substanz, sondern nur ein willkürliches Spaltungsproduct ist, dass die Jodsubstanz der Thyreoidea in Uebereinstimmung mit der von ihm schon früher geäusserten Anschauung zu den ungesättigten Jodeiweisskörpern gehört, und dass die Schilddrüse ein entgiftendes Organ ist, dessen Function im Wesentlichen darin besteht, bestimmte toxische Substanzen aus dem Kreislauf aufzugreifen und sie dann zu entgiften. Der Jodirungsprocess, wie er sich nachweislich in der Drüse abspielt, bewirkt eine solche Entgiftung.

Neuere Analysen des Jodothyrins, welche F. Blum in Verfolg und zur Unterstützung seiner soeben erwähnten Ansichten über die physiologischen und chemischen Eigenschaften der Schilddrüsen ausgeführt hat, ergaben folgende, die sehr veränderliche Beschaffenheit des Jodothyrins kennzeichnende Werthe: a) Jodothyrin, dargestellt aus dem 1. Extract von 100 frischen zerkleinerten Hammelschilddrüsen, durch 12stündige Spaltung mittelst 10 %iger Schwefelsäure, enthält: 4,5 % J (Carius), 0,92 % S (Carius), 52,7 % C, 8,2 % H, 13,06 N (Dumas). b) Jodothyrin, aus dem 2. wässrigen Extract von 360 frischen Hammelschilddrüsen mittelst Spaltung mit 8 %iger Schwefelsäure, während 22 Stunden und nachfolgender Reinigung gewonnen, enthält: 0,8 % J (Carius), 0 % S. (Carius)! 13,95 % N (Dumas(, 0,24 % Asche. c) Jodothyrin, dargestellt aus dem 1. Extract von 100 Hammelschilddrüsen durch Kochen mit 5 %iger Säure während 24 Stunden: Das Extract enthielt vor der Spaltung einen mit Essigsäure und Alkohol fällbaren Jodkörper von 0,92 % J (Carius), 1,6 % S. (Carius), 15,88 und 15,95 % N (Kjeldahl). Das daraus gewonnene Jodothyrin enthielt 1,6 % J (Carius), 0,8 % S (Carius), 13,51—13,54 % N (Kjeldahl).

Neuere Untersuchungen des Jodothyrins von Roos[5]) haben ergeben, dass dasselbe durchschnittlich etwa 4,5 % Jod und 0,46 % Chlor enthält. Ausserdem fand Roos 1,4 % Schwefel, 8,92 % Stickstoff, 7,35 % Wasserstoff und 56,89 % Kohlenstoff und in der Asche (0,4 %) reichlich Eisen. Phosphor konnte nicht nachgewiesen werden. Verf. glaubt, dass wir im reinen Jodothyrin der Hammelschilddrüsen ein chemisches Individuum vor uns haben, welches höchstens noch einen geringen Procentsatz Beimengungen enthält, deren Entfernung bisher nicht gelungen ist. Der Körper

1) Chem. Ztg. 1898, S. 445.
2) Münch. med. Wschr. 1898, 231. 267. 335., d. Apoth. Ztg. 1898. No. 25.
3) Pharm. Centralh. 1898. 377. 4) Ztschr. f. phys. Chem. XXVI, S. 160.
5) Ztschr. f. physiol. Chem. XXV, 1 und 2.

ist in mancher Hinsicht dem künstlich dargestellten Jodalbumin und Derivaten desselben ähnlich. Die Eigenschaften des reinen Jodothyrins beschreibt Roos wie folgt: Das Jodothyrin löst sich in concentrirten Mineralsäuren und Eisessig mit dunkelbrauner Farbe. Auf Zusatz von selbst viel Wasser bleibt es in Lösung. Ferner wird es von sehr verdünntem Alkali und Alkalicarbonat sowie Ammoniak leicht aufgelöst. In Wasser ist die trockne Substanz nahezu unlöslich, das feuchte, frisch gefällte Jodothyrin etwas löslicher. In Aether und Chloroform ist es fast unlöslich. Aus der stark verdünnten essigsauren Lösung wird die Substanz durch Essigsäure und Ferrocyankalium, durch Esbach'sches Reagens, durch Phosphormolybdänsäure und Phosphorwolframsäure, auch durch Quecksilberchlorid bei Zusatz von Salzsäure in Form von bräunlichen Flocken ausgefällt. Die Millon'sche Reaction und die Biuretprobe fallen negativ aus.

Jodirtes Jodothyrin und jodirte Schilddrüsensubstanz wurden von Roos[1]) dargestellt und auf ihre physiologische Wirkung geprüft. Nachdem von Baumann und Anderen gezeigt worden war, dass man durch Einführung von Jod oder Jodverbindungen in den Körper den Jodgehalt der Schilddrüsen erheblich erhöhen kann, lag der Gedanke nahe, zu versuchen, ob man nicht der todten Schilddrüse resp. dem Jodothyrin auf chemischem Wege noch Jod zufügen könnte. Beides ist Roos gelungen, es hat sich aber gezeigt, dass durch eine solche Jodirung die physiologische Wirkung der betreffenden Präparate ganz bedeutend beeinträchtigt wird. Das Jodothyrin wird durch die Jodirung offenbar in seiner specifischen Eigenart verändert, wofür auch das fast völlige Verschwinden des Schwefels aus der Substanz spricht. Zugleich bestätigen die Versuche des Verf. die schon oft aufgestellte Behauptung aufs Neue, dass nicht das Jod das Wirksame bei der Schilddrüsentherapie ist, sondern nur die gesammte spezifische jodhaltige Schilddrüsensubstanz. Ebenso soll nach Roos' Erfahrungen den in neuerer Zeit von verschiedenen Seiten dargestellten Jodeiweisspräparaten diese specifische Wirkung fehlen. Jodirtes Jodothyrin enthielt 10,89 und 10,3 % Jod. Der N-Gehalt zeigte eine geringe Steigerung (von 9,65 % zu 10,83 %). Dagegen ging die ursprüngliche Menge an Schwefel von 1,4 % bis auf eine kleine Spur zurück. Jodirte Schilddrüsensubstanz enthielt 6,3 % und 7,4 % Jod und in einem Falle 0,63 % Schwefel.

Darstellung jodhaltiger Verbindungen aus der Schilddrüse. D. R.-P. No. 97165 von Knoll & Co., Ludwigshafen a. Rh. Die Schilddrüse oder ihr wässriger bezw. mit Salzlösungen bewirkter Auszug oder ihre nach bekannten Methoden erhältlichen Eiweisskörper werden der künstlichen Verdauung oder einer Behandlung mit verdünnten Säuren unterworfen. Aus der von ungelöst gebliebenen Antheilen getrennten Flüssigkeit wird nun ein Theil des Jods in Form eines jodhaltigen Eiweisskörpers (Acidalbumins)

1) Ztschr. f. physiol. Chem. XXV 3/4.

durch Neutralisation niedergeschlagen, ausgewaschen und getrocknet; aus dem Filtrate wird der übrige Antheil des Jods durch Eindampfen und Reinigen des Rückstandes nach bekannten Methoden in Form eines Peptons gewonnen. Oder die gesammte Menge des Jods wird, an Pepton gebunden, durch Eindampfen der von ungelöst gebliebenen Antheilen getrennten und danach neutralisirten Verdauungsflüssigkeit und Reinigen des Rückstandes nach bekannten Methoden gewonnen.

Darstellung eines Fermentes (Thyreoidin) aus der Schilddrüse. von J. Notkin[1]). Der früher zur Unlöslichmachung des Thyreoproteïds benutzte starke Alkohol wird durch Aetheralkohol ersetzt; alsdann wird das Proteïd mit stark verdünnter Natronlauge (1 : 1000) extrahirt. Aus dem Filtrat wird das Ferment durch Säure und Aetheralkohol ausgefällt. Die Fällung kann auch durch einen in der Lösung selbst erzeugten voluminösen Niederschlag mit Magnesiumhydroxyd oder Aluminiumhydroxyd bewerkstelligt werden. D. R.-P. 95581.

Thyroglandin nennt Stanford[2]) ein neues Schilddrüsenpräparat, welches ein neben dem eigentlichen Jodothyrin in den Schilddrüsen vorkommendes Jodoglobulin enthält, das bei dem zur Darstellung des ersteren gebräuchlichen Verfahren meist zerstört wird. Dieses Jodoglobulin kommt zu etwa 17 % in der rohen Schilddrüse vor. Das Thyroglandin wird wie folgt dargestellt: Man extrahirt die vom Fett befreiten, zerkleinerten Drüsen mehrmals hintereinander 24 Stunden lang mit Wasser von höchstens 10° C. Die gesammelten Extracte werden filtrirt und bei einer 100° C. nicht übersteigenden Temperatur zur Trockne eingedampft. Das gepulverte Extract stellt dann das Jodoglobulin, verunreinigt durch einige Salze, dar. Die auf solche Weise ausgezogenen Drüsen werden nun 1 Stunde lang mit 1 %iger Natronlauge gekocht (1 % NaOH vom Gewicht der Drüsen); die erkaltete filtrirte Lösung wird sorgfältig mit Salzsäure neutralisirt und bei 100° C. zur Trockne eingedampft. Der so erhaltene Rückstand, welcher sämmtliches Jodothyrin enthält, wird ebenfalls gepulvert und dann mit dem vorher gewonnenen Jodoglobulin gemischt. Das Gemisch kann, wenn es nöthig ist, mittelst Petroleumäther von dem etwa noch vorhandenen Fett befreit werden und stellt dann das Stanford'sche Thyroglandin dar. Die Ausbeute beträgt etwa 25 %. Stanford glaubt, in seinem Thyroglandin ein sehr brauchbares, alle wirksamen Stoffe der Schilddrüse enthaltendes Präparat dargestellt zu haben. Etwa 8,6 g desselben entsprechen dem Durchschnittsgewicht einer frischen Schilddrüse.

Thyroglandin von Mac Lennan[3]). Da die meisten im Handel befindlichen Schilddrüsenpräparate sehr inconstant sind, hat Verf. ein neues Präparat hergestellt. Ganz gesunde Drüsen

---

1) Chem. Ztg. 1898, S. 108. 2) Chem. and Drugg. 1898, 956.
3) Brit. Med. Journ. 1898, 7; durch Münch. med. Wchschr. 1898, S. 1068.

werden in kaltem Wasser macerirt, wodurch das lösliche Jodoglobulin ausgezogen wird. Die Lösung wird abfiltrirt und bei 212° F. zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird fein zerrieben. Die macerirten Drüsen kocht man eine Stunde lang mit schwacher Aetznatronlauge, wodurch das Thyrojodin ausgezogen wird. Man filtrirt, neutralisirt genau mit Salzsäure, dampft zur Trockne ein und pulverisirt den Rückstand. Die so erhaltenen zwei Pulver werden gemischt und stellen das Thyroglandin dar. Es ist ein vollständig steriles Präparat, welches nach des Verf. Ansicht die in der Drüse enthaltene Gesammtmenge von activen Bestandtheilen enthält. Es ist unbegrenzt haltbar und wird in Dosen von 3 bis 5 grains gegeben.

Aiodin ist das auf Veranlassung von O. Lanz, Bern, nach dessen Versuchen ausprobirtes und nach einem von Schaerges ausgearbeiteten Verfahren von der Firma F. Hoffmann-La Roche & Co., Basel und Grenzach, dargestelltes Schilddrüsenpräparat, über welches nunmehr ein abschliessendes Urtheil gefällt ist. — Aiodin ist gleich dem Jodothyrin kein chemisch begrenzter Körper, sondern ein organotherapeutisches Product mit constanter Zusammensetzung aus frischen, gesunden Schilddrüsen dargestellt. — Aiodin hält alle von den verschiedenen Forschern als physiologisch wirksam erkannten Stoffe der Schilddrüse an Tannin gebunden. Lanz bezeichnet in der Berliner klin. Wochenschrift 1898 No. 17 nicht nur die Jodalbumine, das Ausgangsmaterial für das Thyrojodin Baumanns, sondern auch die Fränkelsche wie die Kocher-Drechselschen Basen, wie das Pseudomucin als wirksam. Lanz konnte mit frischer und rationell getrockneter Schilddrüse, mit Schilddrüsensaft und mit Aiodin thyreoidectomirte Hunde bei präventiver Fütterung am Leben erhalten, nicht aber mit Jodothyrin oder den Jodalbuminen der Schilddrüse. Aiodin unterliegt gegenüber der Thyreoidea sicc. = Thyreoidinum keiner Zersetzung und Fäulniss und es kommt Lanz nach jahrelangen Versuchen zu dem Schlusse, an Stelle der Totaldrüse auf das Aiodin als ein rationelles und wirksames Product hinweisen zu müssen. Totaldrüse verhält sich zu Aiodin wie folgt: 100 g Thyreoid, recent. = 20 g Thyreoideae siccae (Thyreoidini) = 10 g Aiodini. Der Jodgehalt des Aiodins wurde von Aufrecht, Barell und Schaerges übereinstimmend zu 0,4 % gefunden.

Arsenik als Gegengift des Thyreoidea-Extractes. Von Bédard und Mabille[1]). In der Société de Biologie theilten B. und M. mit, dass die Verabreichung von Thyreoidea in grosser Dosis Störungen des Herzrhytmus und Zittern hervorruft. Man kann diese Anzeichen der Vergiftung leicht bei Hunden, die man mit Thyreoidea füttert, beobachten. Wenn man jedoch dem Hund Arsenik in Form von Liquor Kalii arsenicosi verabreicht, kann man ihm auch gleichzeitig grosse Dosen Thyreoidea geben, ohne Störungen hervorzurufen. Es scheint, also empfehlenswerth, den Gebrauch von Thyreoidea mit dem Gebrauch von Arsenik zu vereinen.

1) Durch Wien. med. Bl. 1898, S. 432.

Neue organotherapeutische Präparate. (Aus dem Jahresbericht von E. Merck in Darmstadt). *Extractum Corporis ciliaris liquidum.* Aus dem Corpus ciliare des Ochsen bereitetes, flüssiges Extract, dem zum Zwecke der Conservirung etwas Resorcin zugesetzt ist. Dasselbe findet in der Augenheilkunde in Form von subconjunctivalen Injectionen Anwendung, besonders bei entzündlichen Zuständen des Auges. *Glandulae bronchiales siccatae.* Aus den Bronchialdrüsen der Schafe und Hammel bereitetes Präparat. 1 Th. entspricht etwa 9 Th. des frischen Organes. Diese Organe sind in der neuesten Zeit zu therapeutischen Zwecken herangezogen worden, indem man von der Erwägung ausging, dass der in ihnen enthaltene Stoff unter normalen Verhältnissen im Stande sei, der Bacilleninvasion in die Luftwege Widerstand zu leisten, dass der inficirte und kranke Organismus somit durch die künstliche Einführung dieser Drüsensubstanz, die auch unter dem Namen „Glandulen“ in den Handel kommt, in seinen natürlichen Heilungsbestrebungen unterstützt würde. *Glandulae parotis sicc. pulv.* Aus der Ohrspeicheldrüse von Hammeln und Schafen bereitet. 1 Th. entspricht 10 Th. des frischen Organes. Wird bei Erkrankungen der Ovarien angewendet. *Mammae siccatae* in comprimirten Tabletten. Bereitet aus den frischen Eutern von Kühen. Jede Tablette entspricht 1 g frischer Drüsensubstanz. Ein Theil der trockenen Substanz kommt 8,75 Th. der Drüse gleich. Das Präparat ist bei Uterusfibromen und anderen Uteruserkrankungen mit Erfolg angewendet werden. *Ovarial* nennt Merk die Ovaria siccata pulv. *Pulmones siccati pulverisati.* Aus dem Lungenparenchym von jungen, kräftigen Schafen bereitet, wird als Tonicum bei Lungenerkrankungen verschiedener Art empfohlen.

Darstellung des Glandulens und der Glandulenpastillen. D. R.-P. No. 95193 von Hofmann Nachf. in Meerane i. S. Bronchialdrüsen, vorzugsweise von Schafen, werden mit Wasser oder Alkohol extrahirt. Aus dem Extract wird die wirksame Substanz (Glandulen) mit Säuren ausgefällt, gewaschen und getrocknet und das erhaltene Product gewünschten Falles mit Milchzucker vermischt und zu Tabletten comprimirt.

Ovarigen ist, wie alle anderen organotherapeutischen Mittel von ähnlicher Bezeichnung, ein Präparat aus frischer Eierstocksubstanz. Bezugsquelle: Hofapotheke in Kiel.

Opotherapeutische Präparate von E. Merck[1]). Da sich das seiner Zeit gewählte Verhältniss von 1 Theil des fertigen Productes = 10 Theilen frischer Gewebssubstanz in praxi beim Dosiren als unbequem erwiesen hat, so werden die Opopräparate gegenwärtig derartig geliefert, das 1 Gewichtstheil dieser Producte 5 Gewichtstheilen der frischen Gewebssubstanz gleichkommt. Die nachstehende Tabelle giebt eine Uebersicht über die Dosirung der bis jetzt dargestellten opotherapeutischen Präparate. Die dort angeführten Dosenangaben sind jedoch, wie Merck ausdrücklich

---

1) Apoth. Ztg. 1898, S. 113.

angiebt, theoretisch aus den bekannten Gabengrössen der Organpräparate berechnet. Opocerebrinum aus grauer Gehirnsubstanz 0,2—0,4 pro dosi, 0,4—0,8 pro die. Opohypophysinum aus dem Gehirnanhang 0,05 pro dosi. Opothyreoidinum aus Schilddrüse 0,05—0,1 pro dosi, 0,15—0,6 pro die. Opothymiinum aus Thymus 0,2—0,5 pro dosi, 0,6—3,0 pro die. Opomamminum aus der Milchdrüse 1,5 pro dosi, 5,0—8,0 pro die. Opoossiinum aus gelbem Knochenmark 0,2—1,0 pro dosi, bis 6,0 pro die. Opomedullinum aus rotem Knochenmark 0,2—1,0 pro dosi, bis 6,0 pro die. Opopancreatinum aus Pancreas 0,2—0,8 pro dosi, 2,0—8,0 pro die. Opohepatoidinum aus Leber 0,5 pro dosi, 1,5—4,0 pro die. Opo lieninum aus Milz 2,0—6,0 pro dosi, 4,0—12,0 pro die. Oporeniinum aus Nieren 0,5—0,8 pro dosi, 1,5—3,0 pro die. Oposuprarenadinum aus Nebennieren 0,2—0,4 pro dosi, 0,4—0,8 pro die. Opoorchidinum aus Testikeln 0,5—0,8 pro dosi, 1,5—3,0 pro die. Opoovariinum aus Ovarien 0,2—0,8 pro dosi, 0,6—3,0 pro die. Opoprostatinum aus der Vorsteherdrüse 0,2 pro dosi, 0,8 pro die.

Oculin. Dieses opotherapeutische Präparat wird von Lagrange[1]) bei gewissen Augenleiden, besonders bei Abschälung der Netzhaut, angewendet. Man bereitet das Oculin aus dem Wimper- und Glaskörper der Ochsenaugen, indem man diese Augentheile mit dem gleichen Gewichte Glycerin macerirt, dann dieselbe Menge (wie von Glycerin) 0,7 %ige Natriumchloridlösung zufügt, die Mischung durch eine Chamberland-Kerze filtrirt und das Filtrat in Gläschen von 3 cc Inhalt abfüllt. Das Oculin kann unter die Haut eingespritzt werden, aber Lagrange liess es meistens, mit Wasser verdünnt, innerlich nehmen.

Ein neues Heilmittel gegen Syphilis ist von Lalande erfunden worden. Es entsteht durch Einwirkung von Kochsalz auf eine an Keratin reiche organische Substanz. Zur Darstellung benutzt Verf. die Hornansätze von Kälbern, da in diesen in der Entwickelung begriffenen Organen das Keratin in reicher Menge enthalten ist. Die hornige Substanz wird sofort nach dem Tödten des Kalbes gepulvert, worauf man das Pulver in einer Natriumchloridlösung macerirt (60 g Pulver, 10 g Kochsalz, 1000 g Wasser). Man lässt unter bisweiligem Umschütteln ca. 30 Tage bei 25—30° stehen, lässt im dunkelen Raume 4 Monate lang bei derselben Temperatur absetzen, zieht klar ab und setzt die Flüssigkeit in einem fest geschlossenen Gefässe eine halbe Stunde lang einer Temperatur von 90° aus. Nach dem Erkalten ist das Medicament gebrauchsfertig. Es bildet dann eine gelbe, klare Flüssigkeit. Dieselbe enthält im Liter: Leim 5,3 g, Calciumphosphat 0,3, Calciumsulfat 0,03, Kaliumsulfat Spuren, Natriumchlorid 8,37 g. Verf. hat die Flüssigkeit seit 2 Jahren gegen Syphilis angewendet, und will Resultate erzielt haben, welche die Veröffentlichung des Verfahrens lohnen. Bereits nach der dritten Injection sollen Besserungserscheinungen eintreten, nach 10—30 Einspritzungen sollen

1) Rép. de Pharm. 1898, 462.

alle Erscheinungen schwinden, um auch nach dem Aussetzen des Mittels nicht wiederzukehren. Auf welcher Eigenschaft des Mittels die Heilwirkung beruht, wird nicht mitgetheilt.

Ochsenblut als Arzneimittel. Das Ochsenblut bildet nach Blech[1]) ein sehr werthvolles therapeutisches Agens, dessen Anwendung eine viel ausgedehntere sein sollte. Das Blut wird beim Schlachten direct in einem antiseptischen Gefässe aufgefangen, sofort zur Verhütung der Gerinnung einige Minuten lang mit einem sterilisirten Glasstabe geschlagen und dann in sterilisirten Flaschen aufbewahrt. Das im Handel vorkommende „Bovinin" besteht aus derartig präparirtem Blut, dem noch etwas Whisky und getrocknetes Hühnereiweiss zugefügt ist. Zum inneren Gebrauch kann man das Ochsenblut durch Hinzufügen von etwas Salz und Pfeffer schmackhafter machen; äusserlich wird es in reinem Zustande angewandt. Zur besseren Konservirung fügt man ihm Borsäure (1 : 1000) hinzu. Das Ochsenblut bildet nun ein ausgezeichnetes Tonicum und blutbildendes Mittel. Man verabfolgt es in Dosen von 15—30 g 4—6 Mal täglich vor den Mahlzeiten. Eventuell kann es in gleichen Dosen auch subcutan applicirt werden. Aeusserlich ist es besonders bei indolenten Geschwüren wirkungsvoll. Man legt, nach gründlicher Kürettage und antiseptischer Reinigung des Geschwürs, täglich einmal ein Stück mit Ochsenblut getränkter Gaze auf und applicirt darauf zur Stimulation der localen Blutcirculation eine elastische Binde.

Rindsgallenextract. Von Gautier[2]). Das Extract wird aus frischer, entfärbter Rindsgalle hergestellt und sterilisirt. 100 g Galle geben ca. 10 g Extract, welches in Form von Pillen zu 0,2—0,3 g pro Tag genommen wird. G. empfiehlt es bei Gallensteinen mehrere Monate hindurch zu geben. Die Hauptwirkung der so resorbirten Gallensalze scheint in der erleichterten Auflösung des Cholesterins zu bestehen.

Thierische Organe als Gegengifte. Widal und Nobécourt[3]) haben gefunden, dass das Gehirn und Rückenmark normaler Kaninchen die giftige Wirkung des Morphin und Strychnin aufzuheben vermag; weniger wirksam erwies sich die Leber und als wirkungslos das Blut und Blutserum. Die Nervensubstanz besass die grösste antitoxische Kraft gegenüber den sonst wirksamen Organen. Nebennieren stehen zu Nicotin und das Lebergewebe zum Phosphor in einem antitoxischen Verhältnisse.

Zur Darstellung künstlichen Serums giebt es verschiedene Vorschriften, die jedoch nicht alle brauchbar sind. Nach Untersuchungen von Triollet[4]) bewirken manche darnach bereitete Sera Veränderungen der Blutkörperchen und zeigen zuweilen auch toxische Eigenschaften. Blutkörperchen mit destillirtem Wasser zusammengebracht, blähen sich auf, nehmen hierauf

---

1) D. Deutsch. Med. Ztg. 1898. 2) Münch. med. Wochenschr. 1898, S. 650; vergl Apoth. Ztg. S. 284. 3) Durch Wien. med. Pr. 1898, 426.
4) Rép. de Pharm. 1898, 145.

sphärische Gestalt an und entfärben sich schliesslich, indem das Hämoglobin im Wasser gelöst wird. Wählt man statt des Wassers eine 0,6 %ige Natriumchloridlösung, so findet die gleiche Veränderung statt, während eine 0,7 %ige Natriumchloridlösung die Blutkörperchen unverändert lässt. Höherer Salzgehalt zerstört jedoch die letzteren. Mayet hat gefunden, dass zu künstlichem Serum folgende Salze verwendet werden können: Natriumbicarbonat, Natriumsulfat, Magnesiumsulfat, neutrales Natriumphosphat und als brauchbarstes das Natriumchlorid (physiologische Kochsalzlösung).

Ueber eine *neue Serumreaction* machte v. Dungern[1]) Mittheilung in dem Verein Freiburger Aerzte. Unter den Infectionskrankheiten des Menschen kommen dabei Milzbrand, Cholera und Staphylococcenaffectionen in Betracht. Die Reaction beruht darauf, dass gegen die eiweisspaltenden Fermente der betreffenden die Gelatine verflüssigenden Spaltpilze während der Infection Antikörper gebildet werden, welche sich im Blutserum nachweisen lassen. Die Untersuchung geschieht am besten nach einer Methode, die schon Fermi zum Nachweis dieser Fermente angewandt hat. Kleine Reagensgläser von gleicher Weite werden bis zu einer bestimmten Marke mit Thymolgelatine (7 % Gelatine in concentrirter wässriger Thymollösung) angefüllt Ueber die feste Gelatine wird dann und zwar in allen Gläsern genau auf die gleiche Weise, eine Lösung des betreffenden Fermentes geschichtet. Es wurde entweder eine Lösung des Alkoholpräcipitates in Thymolwasser nach Fermi benutzt oder 1 cc frische verflüssigte Gelatinecultur (2 % Gelatine) mit oder ohne Zusatz von 1 cc Thymolwasser. Einige der Reagensröhrchen dienen zur Kontrolle, anderen wird das zu untersuchende Serum, wieder anderen normales, frisch entnommenes Blutserum derselben Thierart in verschiedenen Mengen von $^1/_2$ bis $^1/_{500}$ cc zugefügt. Ist das Ferment stark genug, so tritt im Verlauf der nächsten Tage in den Kontrollröhrchen eine Verflüssigung der Gelatine ein, während sie bei einer gewissen Concentration des zugesetzten Serums abnimmt oder ganz unterbleibt. Die Höhe des verflüssigten Gelatinecylinders lässt sich mit dem Millimeterstabe messen und giebt einen guten Maassstab für die Stärke der Fermentwirkung, resp. für deren Hemmung ab. Schon normales Blutserum übte eine deutliche hemmende Wirkung auf die peptonisirenden Bacterienfermente aus, viel stärker jedoch ist die antifermentative Kraft des Blutserums, wenn die Thiere mit den betreffenden Fermenten vorbehandelt sind.

Serum mit Arzneikörpern. Neben dem von Deutschland aus in Aufnahme gekommenen Antitoxinserum wird von Frankreich aus „Serum normal", also eine vom Fibrin befreite Blutflüssigkeit gesunder Hausthiere empfohlen. Bertin und Pick fanden dass das Serum der Ziege, wenn man es direct in die Blutbahn einführte, eine deutlich begünstigende Wirkung auf die Ernährung

1) Münch. med. Wochschr. 1898, S. 1040.

ausübte, derart, dass sowohl eine Zunahme der Kräfte, wie des Körpergewichtes stattfand. Berlioz[1]) ging noch einen Schritt weiter. Er benutzte solches Serum als Aufnahmemittel für verschiedene Arzneistoffe. So entstand das Seroguajacol, eine Verbindung von Serum mit Guajacolphosphit, und das „Seroarsenik", Serum mit arsenigsaurem Natrium versetzt. Anstatt subcutaner Einspritzung zieht Berlioz die Einführung im Klystiere vor. Angezeigt sind beide Sera vornehmlich bei der Behandlung der Tuberkulose. Die Gabe beträgt zwei Klystire von je 30 g im Tage. Diese „Serums médicamenteux" werden hergestellt durch die Société chimique des usines du Rhône in Lyon.

Serum mercurialisirter Thiere. Von B. Tarnowsky und S. Jakowlew[2]). Tarnowsky hat schon früher über von ihm angestellte Versuche berichtet, welche bezweckten, die Syphilis mit Serum von Pferden zu behandeln, auf die vorher längere Zeit hindurch Producte menschlicher Syphilis verimpft worden waren. Das Resultat war ein rein negatives, doch sprach T. damals die Vermuthung aus, dass vielleicht das Serum mercurialisirter Thiere ein besseres Ergebniss haben könnte. Es wurden deshalb 3 gesunde Füllen durchschnittlich $2^1/_2$ Monate hindurch mit Calomelinjectionen behandelt und das Serum des ihnen hierauf entzogenen Blutes wurde zu Einspritzungen bei 13 Syphilitischen benutzt; ausserdem kam bei 3 weiteren Kranken das Serum von Pferden zur Verwendung, die durch Injektionen von mit Phenol versetztem Hydrargyrum salicylicum mercurialisirt worden waren. In keinem Stadium der Syphilis war jedoch eine therapeutische Wirkung zu constatiren. Dagegen beeinflussten die Einspritzungen das Allgemeinbefinden der Patienten in hohem Grade ungünstig, indem sie meist nicht unbeträchtliche Fieberzustände und häufig Ausschläge, Albuminurin, Schmerzen in Gelenken und Muskeln, Anschwellung der Axillardrüsen und Abnahme des Körpergewichts veranlassten.

Ueber *festes Diphterieheilserum* bestimmen amtliche Bekanntmachungen u. A. Folgendes: Das feste Diphtherieserum, welches ebenso wie das flüssige von dem kgl. Institut zur Serumforschung und Serumprüfung in Steglitz bei Berlin geprüft wird, soll gelbe, durchsichtige Blättchen oder ein gelblich-weisses oder weisses Pulver bilden, welches in 10 Theilen Wasser sich lösen muss. Die Lösung gleicht in Färbung und Aussehen dem flüssigen Diphterieheilserum. Es soll vollkommen keimfrei sein und darf keinerlei antiseptische Zusätze oder sonstige differente Stoffe enthalten. In 1 g soll es mindestens 5000 Immunisirungs-Einheiten besitzen; es wird in Einzeldosen von je 250 und von je 1000 I.-E. in plombirten Stöpselfläschchen von weissem Glase zu 2 bez. 6 cc Inhalt abgegeben. Die Fläschchen tragen neben anderen Bezeichnungen eine Controlnummer; dieselben sind in lichtdichter

1) D. südd. Apoth.-Ztg. 1898, 680.

2) Arch. f. Derm. u. Syph. XLI. S. 225; durch Central. med. Wiss. 1898, S. 318.

Verpackung aufzubewahren und abzugeben. Der Vertrieb darf nur durch Apotheken geschehen, es darf nur auf Recept abgegeben werden. Die Abgabe soll — wenn nicht anders vorgeschrieben — nur in Lösung erfolgen; diese soll mittelst sterilisirten destillirten Wassers von 1 cc auf 250 I.-E. in dem Originalfläschchen jedesmal frisch bereitet werden; sie soll bis auf kleine Eiweissflöckchen von klarem Aussehen sein und in dem Originalfläschchen abgegeben werden. Der Preis ist vorläufig auf höchstens 2 Mark für eine Dosis von 250 I.-E. und auf höchstens 8 Mark für eine solche von 1000 I.-E. festgesetzt; eine Ermässigung für Anstalten, Kassen etc. findet zunächst nicht statt. Dem Apotheker stehen für Herstellung der Lösung und den Vertrieb 75 Pfg. für ein Fläschchen mit 250 I.-E. und 125 Pfg. für ein solches mit 1000 I.-E. zu[1]).

Der Heilwerth verschiedener Sorten von Diphtherieheilserum. Die Thatsache, dass die englischen Sterblichkeitsverhältnisse an Diphtherie nach Einführung der Serumtherapie sich nicht besserten, ist begreiflicherweise den Engländern aufgefallen und gaben der Redaction der grossen englischen Zeitung „Lancet" dazu Anlass, eine sorgfältige Untersuchung der verschiedenen Heilserumpräparate anstellen zu lassen, welche in London und auch sonst in England zur Verwendung kamen. Das Resultat der verdienstvollen Enquête findet man in Lancet, 18. Juli 1896, veröffentlicht. Baginsky[2]) giebt aus Veranlassung der durch Kassowitz[3]) unlängst gegen die Serumbehandlung bei Diphtherie erhobenen Einwände aus der interessanten Publication die Zusammenstellung der Werthigkeit der verschiedenen, der Prüfung unterworfenen Serumsorten wieder:

Serumsorte	Geschätzte Zahl von Einheiten in der Flasche	Nothwendige Quantität für eine Dosirung von 3000 Einheiten cc
British Institut of preventiv Medecine (sample 6)	700	42
Burroughs, Wellcome & Co. (No. 10 und 11)	100	300
Bacteriolog. Institut Leicester (No. 6)	400	150
Behring, Höchst (No. 9)	600	12
Schering, Berlin (No. 7)	875	17
E. Merck, Darmstadt (No. 5)	150	100
Pasteur Institute, Frankreich (No. 5)	300	100
Institut sérothérapique, Parc Leopold Bruxelles (No. 3)	2000	15
William Vogt, Genf (No. 3)	350	85

1) Pharm. Centralh. 1898. 2) Berl. klin. Wochenschr. 1898.
3) Pharm. Ztg., 1898, No. 62.

Diese Zusammenstellung macht die in der ersten Zeit von den Engländern beobachteten Misserfolge erklärlich. Es stand denselben sehr minderwerthiges Material zu Gebote.

Ueber die Resistenz des Diphtherieheilserums gegenüber verschiedenen physikalischen und chemischen Einflüssen. Von Felix Müller[1]). Verf. hat im bacteriologischen Institut der Universität Bern eine grössere Versuchsreihe über das Verhalten des Diphtherieheilserums gegenüber Licht, Luft und verschiedenen Gasen angestellt. Er fand, dass das Heilserum eine nicht unbeträchtliche Widerstandsfähigkeit gegen Tageslicht besitzt und dass von den verschiedenen Theilen des Spectrums gelbes und rothes Licht viel weniger als grünes und blaues seine antitoxische Wirksamkeit herabsetzen. Ausserdem zeigte es sich, dass das hellere oder dunklere Aussehen des Serums ohne Einfluss auf den Grad seiner Wirksamkeit ist. Im Tageslicht hatte das ursprünglich goldgelbe Serum in wenigen Tagen seine Farbe fast vollständig verloren, im blauen Licht nach wenigen Wochen und im gelben nach etwas längerer Zeit, während es im rothen und grünen Licht nicht gebleicht wurde. Es lässt sich also keine Beziehung zwischen der Farbe des Serums und seiner Wirkung herausfinden. Wärme ist dem Diphtherieheilserum viel verderblicher als das Licht, die Aufbewahrung desselben muss demnach vor allem an einem kühlen Orte geschehen. Sauerstoff wirkt sehr schädlich auf das Serum ein, auch die Luft übt eine ungünstige Wirkung auf dasselbe aus, wenn es durch dieselbe auch nicht ganz so stark leidet, wie unter dem Einfluss des Sauerstoffs. Kaum merklich besser als Luft wirken Stickstoff, Kohlensäure und Wasserstoff auf das Heilserum ein.

Ueber die Dauer des toxischen und antitoxischen Vermögens beim Diphtherietoxin und Antitoxin. Von Fr. Abba[2]). Die Untersuchungen des Verf. thaten dar, dass im Dunkeln bei niedriger Temperatur und unter der Einwirkung eines Desinfectionsmittels, sei es Toluol oder Phenol, aufbewahrtes Diphtherieantitoxin wohl länger als zwei Jahre sein toxisches Vermögen bewahrt, indes jedoch eine leichte Abschwächung erleidet, weshalb es bei jedesmaliger Bestimmung der Immunisirungseinheiten eines Diphtherieheilserums nothwendig ist, das Toxin auf seine letale Minimaldosis zu prüfen. Das antitoxische Vermögen des Diphtherieheilserums erhält sich gleichfalls sehr lange und nimmt erst nach einigen Jahren nach und nach ab. Es leistet den Einwirkungen des Lichts und der Temperatur, sowie der Thätigkeit zahlreicher Bacterien lange Zeit erfolgreichen Widerstand. Verf. vertritt die Ansicht, dass das Diphtherieheilserum auch noch 1½ Jahr nach seiner Bereitung mit Vertrauen beim Menschen angewendet werden kann, da es nach dieser Zeit noch alle Immunisirungseinheiten enthält, die es ursprünglich besass, selbst wenn seine physikalischen Merk-

---

1) Centralbl. f. Bact. u. Parask. 1898, XXIIII, S. 251.
2) Ebenda.

male etwas verändert erscheinen und ein etwas trübes, opalescirendes Aussehen zeigt. Abba erachtet es für vollständig zwecklos, nur 3 Monate altes Serum wieder umzutauschen.

Vergleichende chemische Untersuchungen über das normale Pferdeserum und das Diphtherieheilserum. Von Felix v. Szontagh und Osk. Wellmann[1]). Verff. fanden, dass weder im klaren Normal-, noch im Heilserum Nucleoalbumin enthalten ist; das wirksame Agens des Heilserums kann demnach kein Nucleoalbumin sein. Das Heilserum enthält etwas mehr Eiweiss (N. 6,25) als das Normalserum und zwar durchschnittlich etwa 0,253 % mehr. Ein Unterschied hinsichtlich des specifischen Gewichtes scheint zwischen den beiden Serumarten nicht zu bestehen. Dagegen ist die Gefrierpunktserniedrigung beim Heilserum durchschnittlich geringer. Ein wesentlicher Unterschied zwischen dem Aschen- und Chlorgehalt konnte zwischen den beiden Serumarten nicht constatirt werden; der Chlorgehalt war beim Heilserum durchschnittlich etwas geringer. Hingegen ist das electrische Leitungsvermögen des Heilserums geringer als das des normalen Serums. Die Verff. betrachten es als zweifellos, dass während der Immunisirung die Gefrierpunktserniedrigung — also der osmotische Druck — und die electrische Leitfähigkeit abnehmen, und zwar wie es scheint, letztere proportional dem Antitoxingehalte. Letztere Thatsache hätte nicht nur theoretisches Interesse, sondern auch practische Wichtigkeit, wenn weitere Untersuchungen die Ergebnisse der Verff. bestätigen sollten. Es wäre dann möglich, uns über den Heilwerth des Serums aus dessen electrischem Leitungsvermögen wenigstens annähernd zu orientiren, ein Verfahren, dass jedenfalls einfacher wäre als das Thierexperiment. Zu diesem Zweck wäre es aber natürlich unbedingt nothwendig, wie Verff. sagen, in jedem Falle das electrische Leitungsvermögen des Blutserums noch vor Beginn der Immunisirung zu bestimmen und die späteren Werthe mit diesen zu vergleichen.

Alkalinisirtes Rinder- und Pferdeserum als Hilfsmittel bei der Diphtheriediagnose. Von Louis Cobbett[2]). 100 cc Rinderblutserum werden mit 2 g Traubenzucker und 1,75 cc 10 %iger Natronlauge versetzt, worauf man die Mischung sogleich in Reagensgläschen füllt. Letztere bringt man in Schrägstellung in den Autoclaven und sterilisirt bei 120° C. und, um Blasenbildung im Serum zu verhüten, bei hohem Druck, was man dadurch erreicht, dass man den Hahn verschliesst, ehe noch die Luft aus dem Apparat getrieben ist. Das so erhaltene Serum ist dunkelbraun und fest, aber durchsichtig. Manche Serumsorten bedürfen etwas mehr NaOH. Die Kolonien des Diphtheriebacillus wachsen auf diesem Nährboden flach, sie sind grau oder farblos, die Ränder sind nach einigen Tagen gekerbt oder strahlenförmig, so

---

1) Deutsch. med. Wchschr. 1898, S. 421.
2) Centralbl. f. Bact.- u. Parask. I. 1898, XXIII, S. 395.

dass die einzelne Kolonie einem Marienblümchen gleicht. Manchmal bleiben die Kolonien auch rund mit erhabenem Centrum; trotzdem kann man mit der Lupe die radiale Strahlung erkennen. Die Kolonien haften am Serum fest und trüben letzteres, was auf Säurebildung beruht. Die Pseudodiphtheriebacillen wachsen glänzendweiss bis gelblichweiss, rund und kuppelförmig, haften nicht am Serum und trüben dieses nicht. Leider kann man erst in 24 Stunden eine sichere Diagnose stellen. Das Pferdeserum bereitet man, indem man 100 cc Serum mit 2 g Traubenzucker und 1,25—1,3 cc einer 10%igen Natronlauge versetzt, dann in Röhrchen und Petri'sche Schalen füllt und in einem Wassertrockenschranke an zwei aufeinander folgenden Tagen auf 90° C. zum Sterilisiren erhitzt. Dieses Serum ist fast so hell und durchsichtig wie Gelatine, auf ihm wachsen die Kolonien des Diphtheriebacillus schon in 6—8 Stunden bei 37° C. Leider wachsen diese Bacillen hier nicht charakteristisch; die Kolonien sind nie gelappt, auch nicht so grau und flach wie auf Rinderserum. Dagegen ist die Trübung durch Säurebildung sehr frappant, während der Pseudodiphtheriebacillus keine Trübung bewirkt.

Behringsches Tuberkuloseserum. Auf dem Madrider Congresse berichtete Behring[1]), dass das von ihm zuerst aus Säugethieren gewonnene Tuberkulingift wegen seiner stark schädigenden Einflüsse die Anwendung beim Menschen ausschliesse. Die weitere Untersuchung dieser merkwürdigen Erscheinung ergab, dass die Schuld nicht dem Antitoxin als solchem, sondern dem Serum an und für sich beigemessen werden muss, indem auch das Serum gesunder Thiere und Diphtherieserum bei Tuberkulösen dieselben Schädigungen hervorruft. Dagegen gelang es ihm durch Immunisation gewisser Vögel ein geeignetes Serum zu gewinnen. Sein neues Gift unterscheidet sich nicht im Wesen, sondern nur seiner Stärke nach von dem in Kochschen Tuberkulin enthaltenen.

Tuberkulinum Kochii. Es ist bekanntlich jetzt sehr üblich, bei Ankauf von Rindvieh durch Tuberkulinimpfungen zu prüfen, ob die Thiere tuberkulös sind. Hierbei ist Folgendes zu berücksichtigen: Hat ein tuberkulöses Thier eine Tuberkulineinspritzung erhalten und wird kurze Zeit (mehrere Wochen) darauf nochmals mit Tuberkulin eingespritzt, so kann jetzt die Reaction ausbleiben. Da man nun beim Ankauf eines fremden Thieres nicht wissen kann, ob dasselbe vorher mit Tuberkulin eingespritzt worden ist, so muss der Käufer, wenn er sich vor Schaden schützen will, das Thier vor der Tuberkulinprüfung 4—6 Wochen unter seiner Aufsicht stehen lassen.

Zur Kenntniss der Antitoxinwirkung. Von H. Kossel[2]).

Die Galle toller Thiere als Antitoxin gegen Tollwuth. Von E. J. Frantzius[3]).

---

1) Berl. Klin. Wochenschr. 1898, 17, 387.
2) Berl. klin. Wochenschr. 1898, S. 152.
3) Centralbl. Bakt. u. Parask. XXIII, 1898, S. 782.

Die Antitoxine des Tetanus und der Cholera wurden von Wassermann und Takaki bezw. von Pfeiffer und Marx[1]) weiter studirt.

Ueber Tetanusgift. Von F. Ransom[2])..

Untersuchungen über die Bildungsstätte der Choleraantikörper. Von R. Pfeiffer und Marx[3]).

Ueber Schutzimpfungen gegen Cholera und Typhus mit conservirtem Impfstoff. Von R. Pfeiffer und Marx[4]). Wenn die Möglichkeit vorhanden sein soll, Schutzimpfungen gegen Cholera und Typhus zur Zeit von Epidemien oder im Kriege mit Erfolg durchzuführen, so ist es unumgänglich nothwendig, Methoden zu finden, welche geeignet sind, zu diesem Zwecke dargestellte Impfstoffe zu conserviren. Es würde dies den grossen Vortheil haben, dass in völlig gleichmässiger und exacter Weise in einer Centralstelle die Impfstoffe im grossen Maassstabe dargestellt und versandt werden könnten. Die von Pfeiffer und Kolle seiner Zeit angegebene Methode der Immunisirung von Menschen gegen Typhus besteht bekanntlich darin, dass 2 mg abgetödteter achtzehnstündiger Typhusagarkultur subcutan injicirt werden. Es tritt dann eine schnell vorübergehende Temperatursteigerung bis auf 38,5° ein, und stellen sich mässige subjective Beschwerden, wie Kopfschmerzen und Appetitlosigkeit ein. Nach 10 Tagen hat sich das Blut der Schutzgeimpften in der Art verändert, dass das Serum, welches vor der Schutzimpfung keinen Einfluss in Dosen von 0,3 und darüber auf Typhusbacillen im Peritoneum des Meerschweinchens ausübte, nun in Dosen von 0,01 bis 0,075 bacillenauflösend und demgemäss schützend wirkte. Es hatte somit die Eigenschaft von Serum solcher Menschen angenommen, die eine Typhusinfection überstanden haben. Verff. haben nun Versuche angestellt, die zweckmässigste Methode der Conservirung von Impfstoff im Thierexperiment festzustellen. Ihre Versuche lehren, dass Cholera- und Typhusimpfstoffe durch einen Zusatz von 0,5 % Phenol auf die Dauer von mindestens 4 bis 10 Wochen conservirt werden können und dass auch die Einwirkung höherer Temperaturen, bis 37°, den Werth der Impfstoffe nicht beeinträchtigt.

Typhustoxin und Typhusheilserum. Von Chantemesse[5]). Die bislang bei Typhus angestellten serotherapeutischen Versuche sind nach Ansicht von Chantemesse deswegen misslungen, weil das zur Behandlung verwandte Serum, welches durch Filtration virulenter Bacillenculturen gewonnen wurde, das eigentliche Typhustoxin nicht enthält. Verf. hat nun in einer Milzaufschwemmung, die einen Zusatz von Pepsin enthält, das geeignete Culturmedium gefunden. In ihm entwickelt sich das Typhustoxin in voller Stärke. Das Gift geht in das Filtrat über und bleibt dort wirksam, vorausgesetzt, dass es sorgfältig vor dem Zutritt der Luft

1) Pharm. Ztg. 1897, No. 3 u. 7. 2) Deutsch. med Wochschr. 1898, S. 117. 3) Deutsch. med. Wochschr. 1898, S. 47.
4) Deutsch. med. Wochschr. 1898, S. 489.
5) Progrès méd. 1898, IV, durch D. med. Wochschr. 1898, 49.

bewahrt bleibt. Erhitzen auf hohe Temperaturen, sowie Zusatz von Säuren machen es unwirksam. Für Thiere erweist sich das Toxin in hohem Grade pathogen. Am empfänglichsten sind Pferde, ein Umstand, der diese Thiere am geeignetsten für die Gewinnung eines mit starkschützenden Eigenschaften begabten Antitoxins erscheinen liess. Indessen bedurfte es einer Jahre lang fortgesetzten Behandlung mit kleinen Toxindosen, um ein hochimmunisirendes Antitoxin zu gewinnen. Mittels dieses Serums gelang es Verf., nicht nur Tiere gegen eine nachfolgende Typhusinfection zu schützen, sondern sie auch bei bereits erfolgter Infection mit tödtlichen Dosen noch zu retten. Auch bei typhuskranken Menschen will er einen günstigen Einfluss des Antitoxins bezüglich der nervösen Erscheinungen nnd des Fiebers beobachtet haben.

Gelbfieber-Heilserum. Sanarelli[1]) der Entdecker des Gelbfieber-Bacillus[2]) hat von Pferden, die 12 bis 14 Monate lang gegen das Gelbfieber unempfänglich gemacht worden waren, ein Heilserum gewonnen, dessen Schutzwirkung sich bei einer in einem Gefängnisse ausgebrochenen Epidemie gut bewährte. Wesentlich ist eine frühzeitige Anwendung des Serum (bis zum zweiten oder dritten Tage seit der Erkrankung), welches übrigens nicht wie das Diphterieheilserum antitoxisch, sondern bacterientödtend wirkt. Ein erstes günstiges Zeichen der Serumwirkung besteht in der überreichlichen Urinabsonderung. Ohne Erfolg ist die Anwendung des Serum, sobald Harnlosigkeit und Delirien auftreten.

Lepraserum nach Carrasquilla. Schon 1895 theilte Juan de Dios Carrasquilla der medicinischen Academie zu Bogotà (Columbien) seine ersten Erfahrungen über die serotherapeutische Behandlung eines Leprakranken mit. Carrasquilla stellte das Lepraserum her, indem er Lepröse zur Ader liess und das aus dem Blute gewonnene Serum zuerst Thieren (Pferden und Ziegen) einspritzte; diese wurde nach einiger Zeit zur Ader gelassen und so ein secundäres Serum erhalten, das zu Heilzwecken verwandt wurde. Bei den Versuchen Carrasquilla's wurden den Leprösen zuerst 0,5 cc des Serums injicirt und diese Dosis im Verlaufe von 4 Wochen allmählich auf 20 cc erhöht. Das zur Gewinnung von Heilserum nöthige primäre Serum wird von Dr. Grünfeld den Kranken des Gebietes der Donschen Kosaken entnommen und an E. Merck zu Impfungsversuchen an Pferden, welche der Gewinnung von Heilserum vorausgehen müssen, übersendet[3]).

Ueber die Ergebnisse von Immunisirungsversuchen beim Rothlauf der Schweine; von O. Voges und W. Schütz[4]).

Maul- und Klauenseuche-Heilserum. Nach einem Verfahren von Löffler wird jetzt durch die Höchster Farbwerke von Schweinen ein Heilserum gegen die äusserst infectiös auftretende Maul- und Klauenseuche, und zwar aus den nach der Ueberimpfung des

1) Münch. med. Wochenschr. 1898. 728. 2) Pharm. Centralh. 1898. 67.
3) Handelsber. von E. Merck. 4) Dtsch. med. Wochschr. 1898, S. 49. durch Apoth.-Ztg. 1898. S. 77.

Giftes sich bildenden Bläschen gewonnen. Man soll Rinder durch Impfen mit dem Heilserum für ein Jahr immun machen können.

Ueber Blut- und Organgifte; von R. Brieger und Uhlenhuth [1]). Nach den Untersuchungen von Uhlenhuth ist das Blutserum von Mensch, Hammel, Schwein, Rind und Kaninchen mit Necrose bewirkenden Toxinen beladen, die, wie es scheint, unter gewissen pathologischen Veränderungen beim Menschen (Scharlach, Typhus) derartig vermehrt sind, dass schon bei subcutaner Application von geringen Dosen Meerschweinchen zu Grunde gehen. Nur das Serum von Pferden besitzt diese toxischen Eigenschaften nicht. — Es scheinen diese Toxine nichts zu thun zu haben mit dem Fibrinferment von Alex Schmidt und Pekelharing sowie mit den anderen bekannten Fermenten, welche im Blute kreisen, sondern scheinen in die Gruppe der als Toxalbumine bezeichneten Toxine zu gehören. Die Toxine des Blutserums sind sehr labil, werden durch Alkohol unter Einbusse ihrer physiologischen Wirkung ausgefällt, werden aber nicht durch Dialyse oder Filtriren in ihrem biologischen Verhalten beeinträchtigt. Durch Ammoniumsulfat und durch gewisse Chloride von Schwermetallen werden sie aus dem Blutserum nahezu quantitativ abgeschieden. — Pferdeblutserum und Organe von Thieren besitzen keine schützenden Eigenschaften gegen diese Toxine. Im Gegentheil, die Organe selbst beherbergen sehr wirksame Toxine, und zwar sind, was bisher noch unbekannt war, nach den Versuchen der Verff. an Meerschweinchen die Organe derselben Thierspecies für die einzelnen Thiere derselben Gattung, subcutan beigebracht, giftig; Gehirn, Leber, Niere etc. enthalten, auf dieselbe Gewichtsmenge berechnet, ziemlich die gleichen Mengen von Toxinen. Der eingespritzte Organbrei wird äusserst schwierig resorbirt, die Toxine desselben treten aber verhältnissmässig rasch in den Thierkörper über. Die Organtoxine können den Organen durch Alkalien entzogen werden, nicht aber durch physiologische Kochsalzlösung; sie werden durch Säuren ebenso wie durch Kochen zerstört, durch Alkohol niedergeschlagen. Bei halbstündiger Erhitzung auf 80° C. verlieren sie ihre giftigen Eigenschaften, während sie sich noch gegen ¼stündige Erhitzung auf 70° C. widerstandsfähig erhalten.

Gegenwirkung zwischen dem Gift der Wespen und demjenigen der Viper. Das erste ein Impfmittel gegen das zweite. Ueber das Gift der Hautflügler liegen verschiedene Untersuchungen vor. So hat man in dem Gift der Biene eine kleine Menge Ameisensäure aufgefunden, die toxische Wirkung selbst führt man auf ein Alkaloid zurück, das sowohl der Hitze als auch der Einwirkung von Säuren widersteht. C. Phisalix [2]) hat nun das Gift der Hornisse geprüft und gleichzeitig versucht, ob diesem nicht eine immunisirende Wirkung gegen das Schlangengift zukommt. Die Versuchsresultate haben vollständig die letztere Ansicht bestätigt. Die

---

1) Deutsch. med. Wochschr. 1898, S. 163. 2) Compt. rend. 125, 977.

Versuche wurden, wie folgt ausgeführt. 40 Hornissen wurden mit 40 cc Glycerin einige Tage lang macerirt. Um zu prüfen, ob nicht andere, ausser dem Gift, mit in das Glycerin eingehende Stoffe irgend welche Immunisirung verursachen könnten, sind auch Controllversuche angestellt worden, bei denen das dem Giftgefäss der Hornissen entnommene Gift direct benutzt wurde. Die Wirkungen waren in beiden Fällen dieselben. Das Gift röthet Lackmuspapier stark. Es hat einen stechenden Geruch. Versuche haben gezeigt, dass dieser von Ameisensäure herrührt. Die physiologische Wirkung war folgende: Zunächst bei dem aus 15 Hornissen gewonnenen Gifte. Temperaturerniedrigung von 4°. An der Impfstelle Röthung, Bildung eines Oedems. Bei schwächeren Dosen (als Glycerinmaceration verwendet) beobachtet man nur ein locales Oedem, das gewöhnlich bald wieder verschwindet. Das Hornissengift immunisirt nun ferner den Körper gegen Schlangengift und behält auch diese immunisirende Wirkung, wenn es vor dem Gebrauch 5 Minuten lang auf 80—120° erhitzt wird. Diese im Hornissengift enthaltende Substanz wird also durch Wärme nicht zerstört, sie ist in Alkohol löslich und ist weder ein Eiweissstoff noch ein Alkaloid.

Pflanzliches Tyrosin gegen Schlangengift. Die gleiche Eigenschaft des gewöhnlichen Tyrosins (p-Oxyphenylamidopropionsäure), wie es aus vielen Proteïnsubstanzen und im Thierkörper gebildet wird, als Schutzstoff gegen Schlangengift zu dienen, kommt auch dem Tyrosin-haltigen Safte der Georginenknollen (Dahlia variabilis) zu. C. Phisalix [1]) bezeichnet diese Thatsache als erstes Beispiel einer Immunisirung durch Pflanzenzellsaft.

Cholesterin und Gallensalze als chemische Mittel gegen das Schlangengift; von C. Phisalix [2]). Vor kurzem hat Fraser [3]) gezeigt, dass ganz geringe Mengen der Galle von Schlangen oder Säugethieren eine tödtliche Dosis Schlangengift neutralisiren können. Verf. hat sich schon vor mehreren Jahren mit Studien über diesen Gegenstand beschäftigt und erhielt dieselben Resultate wie Fraser. Er erkannte ferner, dass die Gallensalze und das Cholesterin eine immunisirende Wirkung gegen Schlangengift besitzen. Erhitzt man aber die Gallensalze oder Galle zwanzig Minuten hindurch auf 120°, so verlieren sie die immunisirende Eigenschaft. Eine antitoxische Eigenschaft besitzen Galle und Gallensalze nicht. Interessant ist ferner die Thatsache, dass reines Cholesterin trotz seiner geringen Löslichkeit und seiner schwachen chemischen Affinitäten gegen das Schlangengift immunisirt. Diese Eigenschaft ist augenblicklich schwer zu erklären, verdient aber als erstes Beispiel, dass eine bekannte, bestimmte chemische Verbindung wie eine Lymphe wirkt, hervorgehoben zu werden.

Ricin. Es gelang Cornevin, das Ricin durch zweistündiges

---

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1898, VII, 197.
2) Compt. rendus T. CXXV, 1897, S. 1053. 3) Vgl. Apoth.-Ztg. 1897 S. 802.

Erhitzen seiner Lösungen auf 100° C. in einen Schutzstoff umzuwandeln, der bei Einspritzung unter die Haut gegen Vergiftung mit Ricinussamen und Ricinusölpresskuchen Schutz verleiht. Dieses Ergebniss ist von practischer Bedeutung für die Landwirthschaft, weil damit ein Vorbeugungsmittel gegen die oft wiederkehrenden Vergiftungen mit Ricinussamen geschaffen ist. Das Fleisch der solchergestalt immunisirten Thiere, die mit Ricinusölkuchen gefüttert worden sind, kann ohne Gefahr von Menschen genossen werden[1]).

1) Pharm. Centralh. 1898.

IV. Galenische Präparate.

Allgemeines.

In welchem Umfange ist die Prüfung und Werthbestimmung von Drogen und galenischen Präparaten auf chemischem Wege möglich und practisch empfehlenswerth? (Referat der Verhandlungen der Abtheilung Pharmacie und Pharmacognosie auf der 69. Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Braunschweig am 21. September 1897)[1].

Terra Clara als Klärmittel; von K. Fr. Töllner[2]).

Zusammenstellung und kritisch geordnete Bearbeitung der *seit dem Jahre 1880 vorhandenen deutschen und internationalen Litteratur über die Werthbestimmung scharf wirkender Drogen und deren Extracte sowie Tincturen (Prüfung des Opiums und dessen Präparate ausgenommen);* von Otto Wentzky[3]).

Adeps Lanae als Hilfsmitttel in der pharmaceutischen Praxis; Feodor Miehle[4]).

Vorsicht bei der Darstellung von Cantharidenpräparaten. Folgende Begebenheit, welche O. Linde[5]) mittheilte, lässt eine Mahnung zur Vorsicht bei der Verarbeitung von spanischen Fliegen wieder einmal gerechtfertigt erscheinen. Ein Apotheker und Leiter einer chemischen Fabrik, der die Wirkung der Canthariden wohl kannte und oft Collegen und das Publicum zur Vorsicht ermahnt hatte, kochte Canthariden in Alkohol zur Anfertigung eines Pflasters, wobei er sich dem Gefässe fernhielt, auch jegliche Berührung der Augen mit den Händen sorgfältig vermied. Trotzdem bekam er nach einigen Stunden unerträgliche Schmerzen in den Augen, die ihn zum Arzte führten. Dieser constatirte Blasenziehung auf der Hornhaut beider Augen; besonders auf dem rechten war das Epithel der Hornhaut in einer grossen Blase abgehoben. Rechts war die Blase geplatzt, und der wässrige Inhalt hing sackähnlich in den Ausbuchtungen der Blase aus der Lidspalte

1) Apoth.-Ztg. 1898, 128. 2) Pharm. Ztg. 1898. S. 581.
3) Apoth.-Ztg. 1898. S. 6. 4) Apoth.-Ztg. 1898. S. 252.
5) D. med. Wochenschr. 1898.

heraus. Links waren eine Anzahl kleiner Bläschen, die zum Theil confluirten. Die Sehkraft war sehr herabgesetzt. Unter streng aseptischem Verband heilten die Brandblasen beider Augen in zehn Tagen und die Sehkraft war wieder hergestellt. Der Fall ist dadurch sehr interessant, dass sich das Cantharidin in alkoholischer Lösung soweit verflüchtigen konnte, dass es zu einer Fernwirkung kam.

Die Darstellung und Prüfung von Cantharidenpräparaten. Von der Ansicht ausgehend, dass das Cantharidin der einzige oder wesentlichst wirksame Bestandtheil der spanischen Fliegen ist, haben Greenish und Wilson [1]) neue Vorschriften für die verschiedensten in England mehr als bei uns gebräuchlichen Cantharidenpräparate ausgearbeitet, von denen wir die folgenden wiedergeben: Collod. cantharidat: Cantharidini 1 Th., Ol. Ricini 6 Th., Res. Pini 3 Th., Aeth. acet. qu. s. ad 300 Th. In 40 Th. dieser Lösung ist 1 Th. Pyroxylin zu lösen. — Emplastr. cantharid: Cantharidini 1 Th., Chloroform. q. s. ad solut., Cerae flav. Adipis, Resin. Pini ãã 333 Th. Man fügt die warme Cantharidinlösung der warmen Pflastermasse zu und rührt bis zum Erkalten. — Tinctura cantharid: Cantharidini 1 Th., Chloroformii 100 Th., Spiritus (90%) q. s. ad 10000 Th. (Die Bezeichnung „Tinctura“ würde für eine solche Lösung wohl nicht gerechtfertigt sein.) — Unguentum cantharid: Cantharidini 1 Th., Chloroform q. s. ad solut., Cerae flav. 499 Th., Ol. Olivar. 2500 Th.

Die Bestimmung des Cantharidins in den spanischen Fliegen geschieht ohne jeden Verlust und ohne dass eine Correctur des Endresultats nothwendig erscheint, nach Greenish und Wilson [2]) mit Sicherheit auf folgende Weise: 20 g Cantharides werden gepulvert und in einer Reibschaale mit 25 cc einer Mischung aus 1 Vol. Eisessigsäure, 2 Vol. Spiritus (90%) und 2 Vol. Chloroform durchfeuchtet und dann 1 Stunde lang stehen gelassen. Dann lässt man die Masse bei gewöhnlicher Temperatur oder gelinder Wärme trocknen. Die trockne Masse wird dann in einem Soxhlet-Apparat mit Chloroform (mit dem vorher auch die Reibschaale ausgespült worden war) extrahirt, was meist in einer Stunde geschehen ist. Der Sicherheit halber extrahirt man nachher noch kurze Zeit mit frischem Chloroform und giesst die so erhaltenen Chloroformlösungen zusammen. Das Chloroform schüttelt man nun mit wenig Wasser, um die Essigsäure abzutrennen, neutralisirt die wässrige Schicht mit Alkali bis zur schwach sauren Reaction, schüttelt das Ganze wiederum tüchtig durch und lässt schliesslich die klare Chloroformschicht in ein Glasschälchen ablaufen. Nach vorsichtigem Abdampfen bleibt in dem Schälchen ein fettiger, mit krystallisirtem Cantharidin durchsetzter Rückstand. Man zieht denselben zuerst mit Petroleumäther und nach dem Trocknen mehrmals mit geringen Mengen absoluten Alkohols aus (zur Entfernung von Fett und Harz), bis man vollkommen

1) Pharm. Journ. 1898. 1446. 2) Ebenda.

weisses Cantharidin erhält. Das mechanisch oder in gelöstem Zustande noch in den Petroleumäther übergegangene Cantharidin erhält man durch Zufügen von 20 cc einer 10 %igen Kalilauge und Erwärmen, bis alles im Petroleumäther gelöste Fett verseift ist, wobei das Lösungsmittel zum grössten Theil verdampft. Dann verdünnt man die Seifenlösung mit warmem Wasser, bringt sie in einen Scheidetrichter, fügt wiederum Petroleumäther hinzu und zersetzt nun die Seife mittelst Salzsäure, wobei die frei gewordenen Fettsäuren sich im Petroleumäther lösen, während man die wässrige Schicht schnell in einen anderen Scheidetrichter fliessen lässt. Der Petroleumäther wird dann nochmals mit Wasser ausgeschüttelt; die wässrigen Flüssigkeiten vereinigt man und extrahirt sie schliesslich mit Chloroform, so lange noch Cantharidin in Lösung geht. Nun vereinigt man die erhaltenen Chloroformlösungen, löst darin den durch Ausziehen mit Alkohol und Verdampfen des Alkohols vorher gewonnenen harzigen Theil des Rohcantharidins, schüttelt das Ganze mit Kalkwasser, welches überschüssigen Kalk enthält, und Kochsalz (zur schnelleren Trennung der Flüssigkeiten) aus und erhält so eine wässrige Lösung, in welcher das Cantharidin sich wahrscheinlich in Form von cantharidinsaurem Kalk befindet. Diese sorgfältig von Chloroform getrennte Lösung wird nun filtrirt, mit Salzsäure angesäuert, durch Chloroform extrahirt und das Chloroform auf das bereits im Anfang gewonnene reine Cantharidin gebracht. Nach vorsichtigem Eindampfen und Trocknen wägt man dann die so erhaltene Gesammtmenge des Cantharidins.

Die Prüfung von Tinctura cantharidum auf den Cantharidingehalt erfolgt nach Greenish und Wilson, indem man derselben 1 % 10 %iger Kalilauge zusetzt, dann den Alkohol abdestillirt und das Ganze auf etwa den achten Theil eindampft. Darauf filtrirt man durch Glaswolle in einen Scheidetrichter, säuert mit Salzsäure an, schüttelt mit Chloroform aus und scheidet aus der so gewonnenen Chloroformlösung das Cantharidin wie vorher beschrieben ab. Die Verff. haben auch Vorschriften für die Prüfung von Emplastr. und Unguent cantharidum gegeben.

Präparate aus Folia Djamboe werden nach einer Mittheilung von Caesar & Loretz, Geschäftsbericht September 1898, voraussichtlich bald Eingang als Ersatz für das bisher übliche Infusum finden, da dieselben sich als Antidiarrhoicum bestens bewährt haben. Besonders soll die Tinct. Djamboe vinosa bei acuten und chronischen Diarrhöen gute Dienste leisten und als Ersatzmittel für die gebräuchlichen Choleratropfen zu brauchen sein. Caesar & Loretz geben folgende Vorschriften[1]: *Extractum Djamboe liquidum:* 100 Th. Folia Djamboe pulv. gross., 20 Th. Spiritus, 90 %ig, 10 Th. Aqua destillata, 10 Th. Glycerin werden gut gemischt und nach mehrstündigem Stehenlassen mit einem Gemisch aus 2 Th. 90 %igem Spiritus und 1 Th. Wasser in der Weise percolirt, dass man die zuerst ablaufenden 85 Th. für sich auf-

1) Pharm. Centralh. 1898. No. 39

fängt, den Rest des Perkolats auf 15 Th. eindampft, mit dem Vorlauf (85 Th.) mischt, filtrirt und das Filtrat mit 60%igem Spiritus auf 100 Th. ergänzt. Es entspricht dann 1 Th. Extract einem Theile der Droge. *Tinctura Djamboe vinosa* oder *Vinum Djamboe:* 1 Th. Folia Djamboe, fein geschnitten, wird mit 9 Th. Vinum Xerense, Malaga, Samos oder dergleichen und 1 Th. Cognac oder 50%igem Spiritus acht Tage macerirt, dann abgepresst und filtrirt. Zur Vermeidung des Nachtrübens muss die Tinctur immer erst einige Zeit gelagert und vor dem Auffüllen in Flaschen nochmals filtrirt werden. Um sie dann völlig blank zu erhalten, empfiehlt sich noch ein Zusatz von 2,5% 90%igem Spiritus zu der fertigen Tinctur.

Penicillium glaucum „Link" in Salzlösungen und Wässern. Beim Aufbewahren von destillirten Wässern, selbst in Lösungen von Chemikalien bilden sich nach einiger Zeit weissliche, später mehr oder weniger gefärbte Flecken, die meist voluminös und als Pilze erkannt sind. Während dieselben früher der Art Hygrocrocis zugezählt wurden, fand Planchon[1]), dass sie das Mycelium verschiedener Schimmelpilze, z. B. von Penicillium glaucum Link und Penic. crustaceum, darstellen. Zum Versuche brachte Verf. Penicillium auf ein Stück Kartoffel. Das Innere derselben nahm bald eine bläulich-grüne Farbe an, alsdann wurde es grün und schliesslich gräulich-grün. Dieser Pilz konnte in den verschiedensten destillirten Wässern, in Lösungen von Ammoniumsulfat, Eisensulfat, Magnesiumtartrat, Natriumchlorid, Natriumbromid, Citronensäure, Weinsteinsäure etc. beobachtet werden. Auch in Lösungen von Calciumglycerinphosphat ist die Entwickelung dieses Pilzes eine ziemlich starke.

Benzoësäure als schimmelverhütendes Mittel im Gelanthum. Bekanntlich liess P. G. Unna[2]) seinem Hautfirniss „Gelanthum" zum Zwecke der Haltbarkeit Thymol 1:5000 zusetzen. In den meisten Fällen erwies sich dieses Conservirungsmittel als reizlos, in vereinzelten Fällen bewirkte es hingegen Hautreiz. Von P. Runge[3]) angestellte Versuche haben zur Auffindung eines anderen, gleichwerthigen Antisepticum geführt, nämlich der Benzoësäure. Man fügte von derselben dem Gelanth $^1/_3$ bis $^1/_2$%, ohne dass irgend welche Reizerscheinungen auf empfindlicher Haut beobachtet werden konnten. Benzoësäure wirkt sogar im Verhältnisse 1 : 1000 noch hemmend auf Schimmelbildung.

Das Sterilisiren in der Receptur von P. v. d. Wielen[4]). Unter keinen Umständen ist es dem Receptar gestattet, ohne bestimmten Auftrag des Arztes einem verordneten Medicamente behufs Haltbarkeit bacterientödtende Stoffe zuzusetzen, sie mögen schädlich sein, wie Quecksilberchlorid, Phenol, Salicylsäure, oder an sich unschuldig, wie Borsäure, Thymol, Kampher, Benzaldehyd,

---

1) Journ. de Pharm et de Chim. 1898, VII, 537.
2) Pharm. Centralh. 1896, 815. 3) Monatsb. f. pract. Dermatol. 1898, 444. 4) Nederl. Tijdschr. v. Pharm. Chem. en Toxicol. 1898 Juni.

Zimmtaldehyd, Styrol u. s. w. Um Arzneien steril abzuliefern, stellt der Verf. bestimmte Regeln auf. Zu subcutanen Injectionen soll stets frisch gekochtes Wasser genommen werden. 1. Bei der Sterilisation muss man im Auge haben, dass alle möglichen Bacterien vorhanden sein können. Träger der Bacterien sind der Staub unserer Arbeitsräume (Bacillus septic. Pasteur, der Tetanus-Bacillus, Streptococcus septic., Bacillus anthracis), das Verpackungsstroh der Flaschen (Bacillus subtilis, welcher eben noch Siedehitze verträgt, während Bac. anthracis einige Minuten dauerndes Kochen aushält), die Luft (Staphylococcen und Streptococcen), das Wasser, die Hände, weshalb diese mit den sterilen Mitteln nicht in Berührung kommen dürfen. 2. Bei der trockenen Sterilisation muss die Temperatur viel höher sein, als bei der feuchten, nämlich 130—150°. Es empfiehlt sich, den Boden des Trockenapparates aus Asbest herzustellen, um ein Ueberhitzen oder Verkohlen auf Metall zu verhüten. 3. Feuerbeständige Körper (Spatel, Rührstäbe, Pincetten aus Metall) werden in einer nicht leuchtenden Flamme geglüht und in kochendes Wasser gehalten; ihre Temperatur sinkt auf 100° und trocknet sie zugleich, um sie ohne Abwischen gebrauchen zu können. 4. Flaschen, Trichter, Mörser, Salbenkruken, Glasplatten u. s. w. kocht man am besten eine Stunde lang in destillirtem (salzefreiem) Wasser. 5. Vor der Sterilisation müssen die Gefässe schon zur Abgabe fertig sein. Fertigmachen nach der Sterilisation ist Septischmachen. 6. Papierstückchen zum Abwägen, Watte zu Pfropfen, Filtrirpapier und Filter erhitzt man im Trockenofen mindestens eine halbe Stunde bei 120—130°. Beim sterilen Filtriren wird das Filter vorher nicht angefeuchtet, auch muss dasselbe vollständig in den Trichter passen. 7. Die Flaschen werden verschlossen mit steriler Watte, Kautschukstopfen, welche vorher eine Stunde in gekochtem destillirten Wasser gelegen haben, mit vollkommen fehlerfreien Korken, welche wenigstens eine Stunde in $^{2}/_{1000}$ Sublimatlösung gelegen haben und dann einige Augenblicke in kochendem destillirten Wasser abgewaschen sind, — je nachdem das Arzneimittel aufbewahrt oder abgegeben, bezw. verschickt werden soll. Man kann den Wattepfropf abbrennen und eine Kautschukkapsel darüber ziehen. Beim Verschliessen mit Kautschukstopfen oder Korkstopfen nimmt man diese mit der Pincette aus dem kochenden Wasser und setzt sie auf die gefüllten Flaschen, wenn ihre Temperatur am höchsten ist; beim Abkühlen werden die Stopfen von selbst hineingezogen. Die Korke überzieht man mit geschmolzenem Paraffin.

Zum Verschliessen sterilisirter Flüssigkeiten verwendete M. Holz[1]) Zinnverschlüsse, wie sie an Parfümflaschen (Spritzflacon) vielfach angebracht sind. Holz hat dieselben etwas abändern lassen, namentlich dadurch, dass beim Herunterdrehen der Kapsel dieselbe auf einen Gummiring trifft, wodurch ein dichter Verschluss

1) Apoth. Ztg. 1898, No. 43.

erzielt wird, Die mit der betreffenden Vorrichtung versehenen Flaschen werden in strömendem Dampf sterilisirt und nach dem Herausnehmen sofort durch Zudrehen der Kapsel keimdicht verschlossen.

Ueber Dialysata, die von Golaz zuerst dargestellten, von Kunz-Krause empfohlenen, dialysirten Pflanzenauszüge äussert sich auch der Frühjahrsbericht von Gehe & Co. günstig, so dass diese neue Arbeitsmethode die Aufmerksamkeit der Fachgenossen in Zukunft vielleicht etwas mehr erregen wird, als dies scheinbar bisher geschehen ist. Der Bericht sagt: Wie ihr Name besagt, sind die Dialysata nicht nach den herkömmlichem Extractions- bezw. Percolationsmethoden gewonnen, sondern mit Hilfe des Golaz'schen Dialysirverfahrens. Charakteristisch für diese neue Arzneiform ist ferner die Verarbeitung der frischen Pflanzen bezw. Pflanzentheile sofort nach ihrer Einsammlung und die bei der Darstellung aufs peinlichste beobachtete Vermeidung jeglicher Reagentien, wie Solventien, die in irgend einer Weise verändernd auf die vorhandenen Molekularcomplexe einwirken könnten. Den practischen Bedürfnissen wird einestheils durch das consequent durchgeführte Verhältniss von Droge zu Dialysat — 1 Th. Dialysat = 1 Th. der angewandten frischen Droge — und ausserdem durch eine, wo immer möglich, genaue Dosirung der die Gesammtwirkung der betreffenden Pflanze bedingenden Bestandtheile Rechnung getragen. Die aus narkotisch wirkenden Drogen dargestellten Dialysate werden einer doppelten Prüfung unterworfen, indem die Ergebnisse der auf analytischem Wege ausgeführten Gehaltsbestimmung durch die Bestimmung des pharmakologischen Wirkungswerthes controlirt werden. Für die zur Zeit in dieser Weise untersuchten narcotischen Dialysate ergab die chemische und pharmakodynamische Prüfung eine befriedigende Uebereinstimmung hinsichtlich ihres Gehaltes an den betreffenden wirksamen Bestandtheilen. Von den dieser Kategorie angehörenden Präparaten seien besonders die Herzmitteldialysate Digitalis, Convallariae und Adonidis, ferner Dialysata foliorum et radicis Belladonnae, herbae et radicis Aconiti der Beachtung der Aerzte empfohlen. Aber auch die aus nicht narkotischen Drogen dargestellten Dialysate, wie z. B. Dialysatum, Chamomillae, foliorum Betulae, radicis Gentianae, foliorum Millefolii, foliorum Trifolii, Spiraeae ulmariae, herbae Hyperici u. a. m., sind nach H. Kunz-Krause sowohl durch ihren auffällig hohen Gehalt an den für die betreffende Pflanze charakteristischen Bestandtheilen, als auch durch ihre Farbe, Fluorescenz, Geruch usw. ausgezeichnet. Von den nach dem Golaz'schen Dialysirverfahren in das Medium überführbaren Pflanzenstoffen sind besonders hervorzuheben: Cholin, die Alcaloide, Glycoside und ätherischen Oele, ausserdem mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit auch die sogenannte Gerbsäuren und gewisse, den Eiweisskörpern nahestehende Fermente.

Limonade purgative gazeuse. Bekanntlich wird die brausende Magnesiumcitratlimonade meist so dargestellt, dass man der mit

überschüssiger Citronensäure versetzten fertigen Mischung eine bestimmte Menge Natriumbicarbonat in Stücken zusetzt, die Flasche schnell schliesst und überbindet. Der Ungeübte hat hierbei leicht das Unglück, dass der Inhalt des Gefässes überschäumt oder der Kork noch vor dem Verbinden wieder herausgeschleudert wird. Diese Uebelstände lassen sich nach Bayet[1]) auf folgende Weise beseitigen. Man benutzt zur Füllung der Limonade eine vollkommen trockene halbe Champagnerflasche, bringt die vorgeschriebene Menge von Natr. bicarbonic. pulv. hinein, vertheilt das Pulver durch Schütteln gleichmässig auf dem Boden der Flasche und fügt nun die nöthige Menge Sirup. simplex zu. Dieser bedeckt das Bicarbonat vollkommen. Wenn man dann die Mischung der übrigen Bestandtheile vorsichtig auf den Sirup aufschichtet, so kann die Flasche verkorkt und verbunden werden, ohne dass eine Entwicklung von Kohlensäure eintritt. Erst durch kräftiges Schütteln wird dann das Bicarbonat mit der sauren Magnesiumcitratlösung in Berührung gebracht.

Eine zweite, noch bequemere Methode besteht darin, dass man das Natriumbicarbonat in ein etwas angefeuchtetes Stückchen feiner weisser Gelatine einhüllt und diese Patrone erst kurz vor dem Verkorken der Flasche der fertigen Mischung zufügt. Ehe sich die Gelatineumhüllung aufgelöst hat, kann mit Sicherheit der Verschluss der Flasche hergestellt werden. An Stelle dieser primitiven Patrone kann man natürlich auch genügend grosse Capsulae operculatae zur Aufnahme des Bicarbonats verwenden.

Zur Darstellung der Limonade purgative bemerkt Böhler[2]), dass man durch Anwendung von Kaliumbicarbonat an Stelle des Natriumsalzes am bequemsten zum Ziele gelange. Kal. bicarbonic. bildet bekanntlich ziemlich grosse Krystalle, deren Zersetzung bedeutend langsamer vor sich geht als die des Natriumbicarbonats.

Pharmakologische Studie über Agar-Agar-Gallerte. Von Bocquillon[3]). In letzter Zeit ist an Stelle von Gelatineleim auch die Agar-Agar-Gallerte in der dermatologischen Praxis in Aufnahme gekommen. Man bereitet sie nach B. durch Auflösen von 10 g Agar-Agar in 1000 g Wasser, indem man die Agar-Agar-Stücke erst etwa $^1/_2$ Stunde im Wasser quellen lässt und dann bis zur Lösung kocht. Es wird heiss filtrirt. B. hat sich der Mühe unterzogen, festzustellen, welche von den in der Dermatologie vorzugsweise gebrauchten Medicamente sich dem Agar-Agar-Leim incorporiren lassen. Er theilt diese Arzneimittel 1. in solche, welche in Wasser löslich sind; diese mischen sich sehr gut mit der Gallerte; 2. in solche, die in Wasser unlöslich sind, sich aber doch mit der Gallerte mischen lassen und 3. in solche, die keine homogene Mischung geben. Von den zur ersten Gruppe gehörigen Medicamenten seien erwähnt: Kalkwasser, Plumbum subaceticum,

---

1) Journ. de Pharm. v. Els. Lothr. 1898, No. 10.
2) Journ. de Pharm. v. Els. Lothr. 1898, No. 11.
3) Bull. gén. de Thérap. 1898, S. 256.

Borsäure, Borax, Acid. pyrogallic., Cocainum hydrochloricum, Essig, Alaun, Resorcin, Kreosot, Ichthyol, Milchsäure, Kupfersulfat, Zinksulfat, Höllenstein, Gallussäure, Antipyrin, Asaprol, Sublimat, Karbolsäure, Weinsteinsäure, Tannin, die Salze der Alkaloide, Ergotin und andere wässerige Extracte etc. Zur zweiten Gruppe gehören: Calomel (1:10), Turpethum minerale (1 : 10), Hydrargyrum bijodatum (1:60), Hydr. oxydat. flav., Dermatol, Monochlorphenol, Calcar. carbonica, Traumatol, Zincum oxydatum, Talcum, Minium, Zinnober u. a. m. Zu den Substanzen, die sich gar nicht oder nur schlecht mit der Gelatine mischen, zählen u. a. Salicylsäure, Pikrinsäure, Menthol, Thymol, Jodol, Airol, Aristol, Jodoform, Jod, Kampher, Chrysophansäure, Jodblei, Ol. Wintergreen, Ol. cadinum, Benzonaphthol, Naphthol, Leberthran, Schwefel und Terpentinöl. Einige dieser Arzneimittel lassen sich jedoch in alkoholischer Lösung mit der Gallerte mischen, so Kampher, Chrysophansäure, Thymol, Menthol und Salicylsäure. Giebt man zu der Gelatine 2 g Seife, dann lässt sich derselben auch Oleum cadinum incorporiren.

Verunreinigung von Mel depuratum durch eisenhaltigen Bolus. Von Feodor Miehle[1]). Ein frisch bereiteter Rosenhonig war trübe und sehr dunkel, fast schwarz, obgleich bei der Darstellung die Verwendung eiserner Geräthschaften vermieden worden war, weil schon beobachtet worden ist, dass z. B. in schadhaften emaillirten eisernen Schaalen eine solche Verfärbung, Bildung von gerbsaurem Eisen durch die in den Rosenblättern in beträchtlicher Menge enthaltene Gerbsäure, eintritt. Da also die Verunreinigung des Präparates nicht während und infolge der Darstellung geschehen sein konnte, wurden der dazu benutzte gereinigte Honig und das Glycerin auf einen Eisengehalt untersucht. Während das Glycerin eisenfrei war, konnte im Honig durch Zusatz einiger Tropfen Tanninlösung Eisen nachgewiesen werden. Dieser ungewöhnliche Eisengehalt klärte sich dadurch auf, dass bei der Reinigung des Honigs, um ein möglichst klares und schnell filtrirendes Präparat zu erhalten, etwas Bolus zugesetzt worden war. Der Bolus war aber stark eisenhaltig, was durch Ausschütteln mit salzsäurehaltigem Wasser und Zusatz von Ferrocyankalium nachgewiesen wurde. Um den Rosenhonig von dem gerbsauren Eisen zu befreien, wurde auf ein Kilogr. 1 g in Wasser erweichte und durch Erwärmen gelöste Gelatine zugesetzt, im Dampfbad erwärmt und das gefällte schwarze gerbsaure Eisen durch Coliren entfernt. Durch Zusatz einiger Tropfen Tanninlösung wurde der ursprüngliche Tanningehalt wieder hergestellt und dann filtrirt. Das Präparat war jetzt tadellos. In dem D. A.-B. fehlt bei Bolus alba eine Angabe über Verunreinigung mit Eisen. Es ist zu wünschen, dass die Pharmakopöe-Commission des D. A.-V. dafür eintritt, dass in Zukunft bei diesem viel gebrauchten Klärmittel, welches auch medicinische Verwendung findet, ein Eisengehalt nicht mehr zu-

---

1) Apoth. Ztg. 1898.

lässig ist. Zu erwähnen ist noch, dass der beanstandete Bolus kleine Mengen Sand enthielt, also nicht genügend geschlämmt war. Kohlensaure Salze fehlten.

Aceta.

Acetum Scillae. Die Abnahme des Säuregehaltes bei der Aufbewahrung des Meerzwiebelessigs führt J. Krosz[1]) auf Esterbildung zurück, die durch Licht- und Luftabschluss nicht beeinflusst und durch irgend welche Meerzwiebelbestandtheile nicht begünstigt wird. Die Esterificirung scheint eine bestimmte Grenze zu erreichen. Krosz hält ein Präparat, von welchem 10 cc durch 7,8 cc Normalkalilauge gesättigt werden, noch als zulässig. Diese Forderung sei sogar bei zweijähriger Aufbewahrung erfüllbar.

Aquae.

Die Darstellung aromatischer Wässer, die nach dem D. A.-B. durch einfache Destillation von Wasser über die betreffenden Drogen ausgeführt wird, geschieht nach der U. St. Pharmacopoeia zum Theil durch Schütteln von Wasser mit ätherischem Oel unter Zuhilfenahme von gefälltem Calciumphosphat. Früher hatte man zur Vertheilung des Oeles Magnesiumcarbonat bezw. Baumwolle vorgeschrieben. Letztere ist nach Arny[2]) jedenfalls am geeignetsten zu diesem Zwecke, wie sich aus seinen vergleichenden Versuchen ergeben hat, doch kommt diese Methode bekanntlich bei der Darstellnng unserer officinellen Wässer nicht in Betracht. Mit Bezug auf diese schreibt Ewers[3]) auf Grund mannigfacher Versuche. Bei Bereitung von Aqua Foeniculi durch Destillation mittelst durchstreichenden Wasserdampfes aus Fenchelfrüchten hängt der Oelgehalt des Wassers wesentlich davon ab, dass genügend gekühlt und ein Wassermangel in der Blase vermieden wird. Bei ungenügender Kühlung gehen Theile des leicht flüchtigen und leicht löslichen Antheiles des ätherischen Oeles verloren, jedoch löst das Wasser, wenn es unfiltrirt aufbewahrt wird, nach einiger Zeit wieder von dem überschüssigen Oele bis zur Sättigung auf. Die Differenz des Oelgehaltes bei Abwesenheit von Wasser im Destillirgefäss und alleinigem Durchstreichen von Wasserdampf ist hingegen sehr beträchtlich. Bei Anwendung einer geringeren Menge Fenchel als die Pharmakopöe vorschreibt, zeigte, obgleich noch ungelöstes Oel abgeschieden wurde, der Oelgehalt eine der angewendeten Fenchelmenge fast proportionale Abnahme. Bei längerer Aufbewahrung war ein Zurückgehen des Oelgehaltes zu bemerken, welches vielleicht auf Zersetzung des Oeles zurückzuführen ist. Aehnliche Verhältnisse sind bei der Destillation von Aqua Menthae piperitae zu beobachten. Auch hier übt die Art der Destillation denselben Einfluss auf den Oelgehalt des Wassers aus, wie beim Fenchel; eine ungenügende Kühlung vermindert

1) Apoth. Ztg. 1898, 694. 2) Americ. Journ. of Pharm. 1898, 9.
3) Apoth. Ztg. 1898, No. 75.

den Oelgehalt, ein Wassermangel in der Destillirblase wirkt in gleicher Weise ein. Die aus feinst geschnittener (minut. conc.) Pfefferminze destillirten Wasser hatten einen etwas höheren Gehalt, als die mit grob geschnittenem Kraute bereiteten; es ist also eine möglichst sorgfältige Zerkleinerung der Droge zu empfehlen. Im Gegensatz zum Fenchelwasser blieb der Oelgehalt des klaren, mit dem abgeschiedenen Oele aufbewahrten Wassers bei längerer Aufbewahrung constant. Bei Aqua Cinnamomi war eine Destillation mittelst durchstreichenden Wasserdampfes des Alkohols wegen nicht rathsam. Eine ungenügende Kühlung würde sowohl einen Verlust an Alkohol als auch an ätherischem Oel bewirkt haben. Ewers verfuhr etwa so: 200 g gepulverte Cort. Cinnam. Cassiae wurden mit 200 g Spiritus und 2,5 l Wasser übergossen und 12 Stunden macerirt; sodann wurden durch directes Erhitzen des mit Kühlfass versehenen Destillirgefässes, ohne Wasserdampf einzuleiten, 2 l Wasser abdestillirt.

Die Prüfung von Aqua Foeniculi und Aqua Menthae piperitae auf den Gehalt derselben an ätherischem Oel geschieht nach Ewers[1]) vortheilhaft auf folgende Weise: 400 cc des filtrirten Wassers werden in einer Arzneiflasche von 500 cc Inhalt mit 100 g Kochsalz versetzt und mit 50 cc frisch destillirten, unter 50° C. siedenden Petroläthers 5 Minuten lang kräftig geschüttelt. Nach vollkommener Abscheidung der ätherischen Schicht werden mit Hilfe einer Pipette 25 cc des das Oel gelöst haltenden Petroläthers entnommen und in ein ca. 125 cc fassendes Erlenmeyer'sches Kölbchen gebracht, welches 0,1—0,15 g Olivenöl enthält und mit demselben genau gewogen ist. Die Verdunstung des Petroläthers wird durch einen trocknen Luftstrom bewirkt. Sobald der Aether vollkommen verdunstet ist, was man gegen Ende durch vorsichtiges Schwenken des Kölbchens befördern kann, und der Kolbeninhalt nicht mehr nach Petroläther riecht, wird der Kolben sorgfältig abgetrocknet und gewogen. Sollte der Rückstand beim Wägen noch an Gewicht verlieren, so bringt man ihn durch vorsichtiges Schwenken an der Luft leicht zur Gewichtsconstanz. Die Differenz der Wägungen giebt mit 5 multiplicirt den Oelgehalt des Wassers in einem Liter an.

Die Untersuchung des Zimmtwassers wird in analoger Weise ausgeführt, indem man nur 200 cc des Wassers mit 50 g Kochsalz in einer entsprechend kleineren Flasche genau behandelt, wie angegeben. Die Differenz der Wägungen giebt mit 10 multiplicirt den Oelgehalt des Wassers in einem Liter an. Als Norm für die Beurtheilung dieser Wässer stellt Ewers (l. c.) den Mindestgehalt an ätherischem Oel wie folgt fest: Fenchelwasser 0,3 g im Liter, Pfefferminzwasser 0,5 g im Liter und Zimmtwasser 1 g im Liter. Wie Beckurts und Frerichs[2]), so verwirft auch Ewers die Anwendung sogenannter concentrirter aromatischer Wässer. Nur für Zimmtwasser will er die Anwendung derartiger Essenzen im

1) Apoth.-Ztg. 1898, 76. 2) Apoth.-Ztg. 1897, No. 88.

Nothfalle gestatten, unter entsprechender Berücksichtigung des Alkohol- und Oelgehaltes des echten Destillats.

Aqua Amygdalarum amararum. Das D. A.-B. III schreibt bekanntlich bei der Blausäuretitration vor, dass 10 cc des zu prüfenden Wassers vorerst 5 Tropfen officineller Kalilauge zuzufügen sind. Handelt es sich jedoch um ein stärkeres Bittermandelwasser, als wie das D. A.-B. verlangt, so genügen die 5 Tropfen Lauge nicht, um die vorhandene Blausäure in Cyankalium überzuführen. In diesem Falle erhielt A Stood[1]) schwankende Resultate, gelangte aber zu richtigen Zahlen, wenn er 10 Tropfen officinelle Lauge anwendete. Da ein geringer Ueberschuss an letzterer hier nicht schadet, so wünscht Stood eine Aenderung der Tritration auf Grund seiner Beobachtung.

Zur Unterscheidung von Bittermandelwasser aus Mandeln und einem Präparate, das aus Benzaldehyd und Blausäure bereitet worden ist, empfiehlt L. G. Spasski[2]) 20 cc des fraglichen Wassers mit 40—50 cc Wasserstoffsuperoxyd gemischt nebst 6—7 g Aetznatron einzudampfen und dann zu schmelzen. In der Schmelze findet sich Chlor, wenn das Wasser aus Benzaldehyd und Blausäure dargestellt wurde. Der fabrikmässig hergestellte Benzaldehyd wird aus Chlorbenzyliden bereitet, welches dem gereinigten Benzaldehyd stets in geringen Mengen anhaftet.

Zur Prüfung von Aqua florum Aurantii empfiehlt Duyk[3]) anstatt der viel gebrauchten Salpetersäure Nessler's Reagens. A. Frisch bereitetes conc. Pomeranzenwasser: I. Nessler's Reagens: reichlicher weisser Niederschlag, II. Salpetersäure: intensiv rosa Färbung. Dasselbe nach 4 Wochen: I. gelblich weisser Niederschlag, II. rosa Färbung. B. Frisches Pomeranzenwasser nach der Belgischen Pharmakopöe: I. weisser Niederschlag, II. rosa Färbung. Dasselbe nach 4 Wochen: I. weisse Trübung, II. keine Reaction. C. Frisches, nochmals abgezogenes Pomeranzenwasser: I. brauner Niederschlag, II. rosa Färbung. Dasselbe nach 4 Wochen: I. keine Reaction, II. rosa Färbung. Beide Reactionen zusammen geben jedenfalls zur Beurtheilung der Stärke und des Alters des Wassers werthvolle Aufschlüsse.

Bacilli. Bougies. Stili.

Zur Anfertigung von Bougies soll man nach Schmatolla[4]) kein Lanolin verwenden, da dasselbe mit der Feuchtigkeit der Schleimhäute eiterartige Emulsionen liefert, die nicht selten zur Täuschung von Arzt und Patienten führen. Auch Wachssalbe verwirft Verf., weil dieselbe nicht selten kleine Wachsbröckelchen enthält, welche sich unter Umständen in den Schleimhäuten festsetzen und ebenfalls Störungen hervorrufen können. Als Streupulver empfiehlt Schmatolla Stärkepulver in möglichst geringer

1) Apoth. Ztg. 1898, 43. 2) Durch Chem. Rep. 1898, S. 234.
3) Les huilles essentielles au point de vue chimique et industrie.
4) Apoth. Ztg. 1898, 46.

Menge. Talcum und Lycopodium verwirft er. Ersteres seiner Schwere und der hierdurch zu befürchtenden Reizerscheinungen wegen und letzteres, weil es als harziger Körper von dem schmelzenden Cacaoöl leicht gelöst werden könnte.

Uterus-Stäbchen. Da die Cacaoöl-Stäbchen den Nachtheil besitzen, dass die beigemengten in Wasser löslichen Arzneistoffe in Folge der Umhüllung mit Fett nur unvollkommen zur Wirkung kommen und Traganth-Stäbchen nur aufquellen, so hat R. Klien in Gemeinschaft mit Giesecke aus Milchzucker, arabischem Gummi, Eiweiss und Glycerin eine neue Masse zusammengesetzt, welche sich leicht zu Stäbchen verarbeiten lässt, in Wasser ohne jeden Rückstand löslich ist und den Geweben gegenüber sich völlig unschädlich erweist. Die aus dieser Masse hergestellten Stäbchen besitzen sogar einen hohen Grad von Biegsamkeit, der ihnen auch lange erhalten bleibt, wenn die Stäbchen einzeln in Wachspapier eingewickelt werden. Alz Arzneimittel liess Klien solchen Stäbchen zunächst 2 % Argentum solubile Credé zusetzen (= Silberstäbchen).

Jodoformbougies und andere Arzneistifte stellt M de Tolédo[1]) wie folgt dar: Man verarbeitet das Arzneimittel, z. B. Jodoform, mittelst Honig und Gummipulver zu einer ziemlich festen Pillenmasse und rollt je 1 g derselben zu Stäbchen von 3—4 cm Länge aus. Diese Stäbchen taucht man dann in eine (am besten im Reagensglas) geschmolzene, dem Erstarrungspunkte nahe Mischung aus gleichen Theilen Cacaobutter und Wachs und lässt auf einer Glasplatte erkalten. Nach einer im Bollet. Chim.-farm. veröffentlichten Vorschrift für Harnröhrenstifte schmilzt man je 1 Th. weisses Wachs und Lanolin mit 2 Th. Cacaoöl zusammen, lässt erkalten und benutzt die so erhaltene Masse als Constituens für die Stifte. Man wiegt 1 Th. der Masse ab, fügt den beizumengenden Arzneistoff bei und knetet in einem erwärmten Mörser durch. Dann stellt man entweder durch Ausrollen auf einer erkalteten Platte oder durch leichtes Schmelzen und Aufsaugen in eine Glasröhre die gewünschten Stifte dar.

Unter dem Namen *Farmacostile* werden von Hofapotheker Ströbe in Karlsruhe Arzneimittelstäbchen, welche nach Wolff zur Behandlung chronischer Harnröhrenaffectionen anzuwenden sind, in den Handel gebracht. Bei diesen Stäbchen besteht der Arzneimittelträger nicht wie bei den Antrophoren aus Draht, sondern aus Weichgummi. Die Gummistäbchen können nach dem Gebrauch wieder in der Apotheke sterilisirt und für denselben Patienten frisch überzogen werden. Die Grundmasse der Farmacostile besteht aus einer bei Körpertemperatur löslichen Gelatinemasse, der die verschiedensten Medicamente einverleibt werden können. Um ein Aneinanderkleben der einzelnen Stäbchen zu verhindern, werden dieselben mit einer dünnen Wismuthschicht überzogen.

1) L' Union Pharm. 1898, 8.

Styli Hydrargyri oxydati flavi, wie sie an Stelle der vorher erwähnten gelben Quecksilbersalbe früher in der Augenheilkunde vielfach angewendet wurden, stellt man nach Babcock[1]) dar aus Hydrarg. oxyd. flav. 1,2—2,5 g, Graphites plv. 0,6 g, Ol. Cacao 15 g und irgend ein fettes Oel 2 Tropfen. Mit den hieraus geformten Stäbchen werden entweder die Augenlider innen und aussen bestrichen, oder man bricht ein Stückchen ab, erweicht es zwischen den Fingern und verreibt es dann wie eine Salbe.

Capsulae.

Ein Apparat zum Füllen von Gelatinekapseln mit dickflüssigen Arzneimitteln wurde von Forret[2]) empfohlen.

Behandeln von Gelatinekapseln. Gelatinekapseln für Nährextracte, Arzneimittel und ähnliches werden entweder vor oder nach dem Füllen mit einer Alaunlösung behandelt, um sie vor einem Angriff durch Feuchtigkeit bei gewöhnlichen Temperaturen zu schützen. (Engl. Pat. 16805, C. R. Valentine[3]).

Ueber Glutoidkapseln. Die von der Firma C. F. Hausmann[4]) in St. Gallen durch Härtung von Gelatinekapseln mittelst Formaldehyd hergestellten „Glutoidkapseln", welche ungelöst durch den Magen gehen sollen, werden, wie Sahli[5]) berichtete, in drei Härtegraden hergestellt, welche für die Praxis durch Decimalzahlen bezeichnet werden, welche angeben, in wieviel Stunden und Zehnteln einer Stunde sich die Kapseln in einer alkalischen Pankreaslösung bei 40° auflösen. Der Härtegrad 2,6 bedeutet also eine Lösungsdauer von 2 Stunden und 36 Minuten. Die schwache Härtung entspricht einem Härtegrad = 1 bis 1,5; mittlere Härtung = 1,9 bis 2,5; starke Härtung = 2,5 bis 3,5. Hauptsächlich in Gebrauch kommen die mittlere und die starke Härtung, deren Widerstandsfähigkeit gegen Pepsinsalzsäure von 40° C. 7 Stunden, bez. 12 Stunden beträgt (bei der schwachen Härtung 1,5 Stunde). Die Anwendung der Glutoidkapseln ist eine dreifache: 1. Diagnostische Verwendung zur Erkennung von Pankreasstörungen; hierzu dienen z. B. mit Jodoform gefüllte Glutoidkapseln; 4 bis 6 Stunden nach der Auflösung der Kapseln und dem Freiwerden des Jodoforms tritt bei normaler Pankreasthätigkeit Jod im Speichel auf. Eine erhebliche Verzögerung deutet auf Störung der Pankreasthätigkeit. 2. Therapeutische Anwendung; a) wenn die Arzneistoffe vor der Einwirkung des Magensaftes geschützt werden sollen (Pankreaspräparate, Magnesia usta) oder für Stoffe, welche ihre Wirkung erst im Darm entfalten sollen (Calomel, Itrol, Chloroform, Chininsalze zur Desinfection des Darmes) und b) wenn der Magen vor dem schädigenden Einflusse der Arzneistoffe bewahrt

1) Pharm. Journ. 1898, 1445.
2) Pharm. Journ. 1898, 283. Pharm. Ztg. 1898, No. 28 Abldg.
3) Durch Chem.-Ztg. 1898, S. 1038.
4) dies. Ber. 1897, S. 579. 5) Corresp.-Bl. f. Schweiz. Aerzte 1898, No. 10 u. 11.

werden soll (Menthol, Copaivabalsam, Santelöl, Kreosot, Guajakol, Blaud'sche Pillen, salicylsaurer Methyläther — eine angenehme Darreichungsform der Salicylsäure).

Die Stoffe, die in Oblaten nicht dispensirt werden dürfen, sind in drei Gruppen zu theilen, und zwar 1. in solche, die, stark hygroscopisch, bald an der Luft zerfliessen, wie saure Phosphate, alkalische Glycerophosphate, Natriumbromid und -jodid, Calciumchlorid, Strontiumchlorid und -bromid, Ferroammoncitrat, Ferrokaliumtartrat, Piperazin und Lysidin, Chloral, dann besonders im Vacuum dargestellte trockne Extracte, Peptone und Organpräparate, 2. ferner in solche, die mit anderen Substanzen gemischt zerfliessliche Körper bilden, wie z. B. Antipyrin und Natriumsalicylat, 3. schliesslich in solche, die mit dem Sauerstoff der Luft sich zersetzen und die Oblaten verderben. Hierher gehören Alkalijodide. Ein Zusatz von Radix Liquiritiae pulv. kann eine Zeit lang wenigstens günstig wirken, empfehlenswerther ist allerdings die Abgabe in Stöpselgläsern [1]).

Oblaten aus Gelatinefolie empfiehlt Pannetie [2]) für alle Fälle, wo die bekannten Stärkekapseln nicht angewendet werden sollen (Diabetes) und doch eine schon durch den Speichel des Mundes erweichende, sich schnell lösende Umhüllung erwünscht erscheint. Der Vorschlag erscheint mit Rücksicht auf die Zerbrechlichkeit der Stärkekapseln wichtig genug, um in Erwägung gezogen zu werden. Feine Gelatineplatten besitzen bekanntlich eine genügend grosse Elasticität, um zu haltbaren Kapseln verarbeitet werden zu können.

Collodium.

Gefälschtes Collodium wurde von Kebler untersucht. Nach einer Mittheilung in „Amer. Drugg. and Ph. Record" schien der Faden, welcher mit dem fraglichen Product erhalten wurde, nicht normal zu sein; Geruch und Consistenz waren gut. Beim Eindampfen einer geringen Menge des Präparates auf dem Wasserbade verblieben 20 % Rückstand, während reines Collodium nur 3 % hinterlässt. Der Rückstand bestand aus Glycerin, Wachs und etwas Schiessbaumwolle. Beim Destilliren des Collodiums wurden Aether, Alkohol und Aceton nachgewiesen.

Decocta. Infusa.

Die Darstellung der Decocta, Infusa und Tincturen, behandelte Knorr [3]) indem er zeigte, dass die zur Zeit übliche Darstellungsweise dieser Arzneiformen sehr wechselnde Präparate erzielen lässt. Er glaubt, an Stelle der Decocta und Infusa Fluidextracte empfehlen zu sollen und wünscht auch, dass bei der Tincturenbereitung die Percolation mehr Anwendung finden möge.

Ueber Decocte und Infuse. Von A. Conrady [4]). Verf. hat

1) Pharm. Centralh. 1898. 2) Monit. d. Ph. 1898, 584.
3) Pharm. Ztg. 1898, No. 92.
4) Sonderabdr. Schweiz. Wchschr. d. Pharm. 1898, S. 449.

Versuche unternommen, um festzustellen, bei welchen Temperaturen und in welcher Anordnung Drogen durch Wasser am vollständigsten erschöpft werden, und wie sich hierzu die gebräuchliche Bereitungsform von Decocten und Infusen stellt. Decoctum Chinae. Hierbei gehen in den heissen wässrigen Auszug in Lösung: Chinaalkaloide an Chinasäure und Chinagerbsäure gebunden, Chinaroth und chinasaurer Kalk, neben nicht weiter in Betracht kommenden Substanzen. Nun hatte schon de Vrij nur $^3/_7$ der wirksamen Substanz im Decoct erhalten. Paul fand ein Verhältniss von 4,54 gelöst und 20,93 ungelöst. In anderen Fällen gestaltete sich das Verhältniss: 8,33 : 20,40; 4,17 : 15,40; 10,3 : 19,89; 15,5 : 19,90. K. Jansen erhielt ohne Säure 41,5 % gelöst, mit Säurezusatz 74,4 % in Lösung. (Vergl. Realencyclop. III, S. 24). Wie aus vorstehendem ersichtlich, bietet das wässrige Decoct ohne Säure nur ein relativ sehr gering ausgenütztes Präparat, und die Zahlen dieser Forscher sprechen zum mindesten nicht dafür, dass das Innehalten der Pharmacopöevorschrift gleichmässige Präparate liefert. Verf. konnte feststellen, dass 10 g gemahlener Rinde im Percolator durch 350 g kochenden Wassers vollständig erschöpft wurden. Desgleichen war ein Decoct von 5,0:200,0 völlig erschöpft. Aus seinen Versuchen schliesst C.: 1. dass Percolation gleichmässiger erschöpft, als das Decoct im Wasserbade, da durch die nachfolgende Wasserverdrängung (analog dem Auswaschen eines Filtrirrückstandes) die löslichen Antheile nicht mit der nicht auspressbaren Wassermenge zurückbleiben; 2. dass die Verordnung eines Decoctes ohne Säurezusatz stärker als 5,0:200,0 zwecklos ist. — Da die Percolation stets gleichmässige Arzneien liefert und in der Herstellung inclusive des nur zu jedesmaligem Gebrauche vorzunehmenden Mahlens schneller geht, als das Decoct, möchte er diese Methode officiell eingeführt wissen. Decoctum Condurango. Auch hier liegt der Verwendung von frisch gemahlener Rinde kein Hinderungsgrund entgegen, siedendes Wasser ist nicht nöthig. 10 g Droge wurden durch 150 g Wasser von 50° C. innerhalb 15 Minuten vollständig ausgelaugt. Der Nachweis der Erschöpfung wurde als geliefert betrachtet: Durch Kochen mit Fehlingscher Lösung (keine Reduction), Farblosigkeit des Percolates, Ausbleiben der bekannten Alkaloidreactionen. Eine nachträgliche Maceration mit kaltem Wasser gab keine anderen Resultate. Ipecacuanha und Digitalis geben, so weit Verf. bis jetzt in Erfahrung bringen konnte, den Arzt voll befriegende heisse Percolate. Auch hier wird stets frisch zerkleinerte Droge, grobes Pulver, angewandt. Gegenüber den käuflichen Extracten pro infusis zeigen dieselben im Aussehen völlige Verschiedenheit. Radix Senegae lässt sich bei 60° ebenso schnell erschöpfen, wie bei 100°, und unterscheidet sich das Präparat von dem Infusum vortheilhaft durch das sofortige blanke Aussehen. Verf. glaubt, aus folgenden Gründen der Percolation der gepulverten Droge den Vorzug geben zu müssen: 1. Leichtere Erschöpfung; 2. sichere gleichmässige Bereitung, da im Pulver die extrahirte Fläche gleichbleibend ist,

während die mehr oder weniger fein geschnittene Droge diesem proportional der Extraction Widerstände bietet; 3. die Erschöpfung erfolgt ohne Pressung und Colirtuch und der Wegfall dieses Utensils dürfte allein alle Bedenken aufheben; 4. es resultiren stets blanke Filtrate, die naturgemäss wie Decoctum chinae unlösliche Substanzen in der Kälte ausfällen lassen.

Die schleimige Gährung einer Condurangoabkochung die, ähnlich wie beim Infusum Digitalis, hin und wieder zu beobachten ist, glaubt Schmatolla[1]) durch die Anwesenheit von sehr schnell wachsenden Pilzen erklären zu können, die einen Generationswechsel aufweisen, dessen jeweiliges Wachsthum an ganz bestimmte Nährsubstrate und Lebensbedingungen geknüpft ist. Die Sporen des einen Vegetationsstadiums gelangen in eine zucker- und stickstoffhaltige Nährlösung, wo sie sofort zu keimen beginnen und als Assimilationsproduct ihrer Membranen einen Schleim bilden. Nachdem der Stickstoff verbraucht ist, verlieren die Coccen ihr vegetatives Fortpflanzungsvermögen sehr schnell, um später den zweiten Generationswechsel einzuleiten. Hierbei scheinen nach dem Verf. ihre Beziehungen zu den Schimmelpilzen am nächsten zu liegen. Schmatolla glaubt dies um so mehr, als zahlreiche Ueberimpfungsversuche von dem ganz frisch schleimig gewordenen Decocte auf gleiche Condurangonährsubstrate erfolglos blieben. Er glaubt aber auch nicht, dass die Vegetation in dem Condurangodecoct von irgend welchen, besonders günstigen Zufällen (etwa der Temperatur usw.) abhängig sei. Einen specifischen Erreger der schleimigen Gährung des Condurangodecoctes konnte Verf. nicht isoliren. Bräutigam und Ritsert gelang es bekanntlich, aus gelatinirtem Digitalisinfusum den Micrococcus gelatinosus und das Bacterium gummosum zu züchten.

Nach weiteren Untersuchungen führt Verf. die schleimige Gährung von Abkochungen auf das Vorhandensein von Keimen zurück, die nicht in der Droge selbst oder im Zucker, sondern lediglich in den Gefässen, welche zur Aufnahme der Decocte dienen, sich finden[2]). Die Anwendung neuer, beziehentlich gründlich gereinigter Flaschen, Trichter, Seihtücher usw. dürfte das Schleimigwerden eines Decoctes, wo es zu befürchten ist, demnach verhindern.

Emplastra.

Aufbewahrung von gestrichenem Heftpflaster. Dass die Klebkraft des gestrichenen Heftpflasters um so länger besteht, je trockner dasselbe aufbewahrt wird, beweist folgender von A. Schneider mitgetheilte Versuch. Vor 11 Jahren legte derselbe gut klebendes gestrichenes Heftpflaster locker in Papier gewickelt in einen Exsiccator über Schwefelsäure. Das dem Exsiccator dann entnommene Heftpflaster besass eine unverminderte Kleb-

1) Pharm. Centralb. 1898, No. 29.
2) Pharm. Centralh. 1898, No. 62.

kraft; es klebte wie ein frisches Präparat bester Sorte. Bisher schon galt die Vorschrift, gestrichenes Heftpflaster kühl und trocken aufzubewahren; die Richtigkeit wird durch den oben erwähnten, durch Zufall über so lange Zeit ausgedehnten Versuch aufs beste bestätigt. Da die Aufbewahrung über Schwefelsäure im Grossen mit Schwierigkeiten verknüpft ist, so dürfte die Aufbewahrung in verschlossenen Gefässen über gebranntem Kalk (z. B. in dem Kalttrockenapparat von Töllner) unter Umständen nützlich sein.

Emulsiones.

Bestimmung des Oels in Emulsionen. Von A. Schneegans[1]). Zur Bestimmung des Oels in Emulsionen empfiehlt Verf. das folgende Verfahren: 300 Theile der Oel-Gummi-Emulsionen werden mit je 50 Theilen weissen Thons und groben Sandes eingedampft. Gegen Ende der Operation werden 50 Theile entwässertes schwefelsaures Natrium zugesetzt und das Gemisch unter bisweiligem Umrühren zur Trockene gebracht. Die Masse wird gepulvert, im Extractionsapparate mit Aether ausgezogen, letzterer verdunstet und der Oelrückstand gewogen. Die mit Hilfe von Eigelb bereiteten Oelemulsionen werden in einem zugekorkten Medicinglase einige Zeit auf 100° erwärmt. Die Eiweisskörper des Eigelbes werden dadurch zum Gerinnen gebracht und die trübe Flüssigkeit lässt sich nun leicht mit Aether ausschütteln, ohne dass störende Emulsionzustände, die ein Abheben der Aetherschicht erschweren, eintreten. Dabei darf man jedoch nicht ausser acht lassen, dass die ätherlöslichen Bestandtheile des Eigelbes (Fett und Lecithin) ebenfalls in den Aether übergehen und bei der Berechnung in Abzug zu bringen sind. Das Gewicht der ätherlöslichen Bestandtheile eines Eigelbes beträgt im Durchschnitt 6 g. In den Samen-Emulsionen lässt sich das Oel nach diesem letzteren Verfahren nicht bestimmen. Der Aether wird, auch nachdem die Emulsion längere Zeit auf 100° erhitzt worden ist, vollständig emulgirt, so dass eine Trennung der beiden Flüssigkeitsschichten selbst nach längerem Stehen nicht eintritt. In diesem Falle benutzt man die für die Oel-Gummi-Emulsionen angegebene Methode

Extracta.

Specifisches Gewicht und Wassergehalt der dicken Extracte von L. v. Itallie[2]). Die Dehnbarkeit des Begriffs der Pharmakopöen, „dicke Extracte sind solche, die sich nicht ausgiessen lassen“, sagt der Verf., entspricht nicht der Wichtigkeit der Präparate, namentlich der narkotischen Extracte. Er hat ein Extract. Liquir. gefunden, welches der obigen Forderung entsprach bei einem Wassergehalt von 35—40%, wogegen er 20 bis 25% als Grenz-

1) Journal der Pharm. von Elsass-Lothr. 1897, 12, 321.
2) Pharm. Weekbl. 1898, 28. Mai.

ziffer annimmt. Die Viscositätsprobe der Pharmakopoea ist abhängig vom Gehalt an Wasser und pflanzlichen Extractbestandtheilen; Gummi, Zucker und Leimsubstanzen erhöhen dieselbe, sie gestatten, mehr Wasser zu binden als Salze, Kohlenhydrate und Eiweissstoffe. Da die dicke oder dünne Consistenz fast allein vom Wassergehalt abhängig ist, sollte eine genauere Bestimmung desselben gefordert werden. Dieterich hat das specifische Gewicht einer Auflösung von 1 Theil Extract in 2 Theile Wasser als Richtschnur für die Bestimmung der Identität und Reinheit genommen; die Zahlenunterschiede sind aber zu gering, um sichere Anhaltspunkte zu bieten, besonders wenn man die Aschengehalte der absolut trockenen Extracte in Betracht zieht. Kennt man von einem wasserfreien Extracte das specifische Gewicht und bestimmt man von einer Extractlösung bezw. von einem Pflanzenauszuge das specifische Gewicht, so kann man berechnen, wieviel von dem betr. trockenen Extract in der Auflösung enthalten ist und also auch, wie weit die Auflösung oder der Auszug eingedampft werden muss, um ein Extract mit bestimmtem Wassergehalte zu erlangen. Nöthig ist vor allem die genaue Bestimmung des specifischen Gewichts des trocknen Extractes, weil der Gehalt an Bestandtheilen verschieden, weil abhängig vom Boden und sonstigen Einflüssen. Daher müssen Extracte verschiedener Provenienz in Arbeit genommen und daraus das Mittel berechnet werden. v. Itallie bereitete eine Auflösung von 1 Th. Extract und 2 Th. Wasser und bestimmte das specifische Gewicht, von dieser dampfte er einen abgewogenen Theil in einer tarirten Schaale ein und trocknete bis zum beständigen Gewicht. Daraus berechnete er dann das specifische Gewicht des Extractes. 35 g Extr. Liquir. wurden in 70 g Wasser gelöst, das spec. Gew. war 1,08743; 10 g der Auflösung liessen an trockenem Extract 2,333 g zurück. In 105 g waren also 24,5 g Extract enthalten, 35 g Extract enthielten demnach 10,5 g Wasser = 30 %. Bei dem spec. Gew. 1,08743 enthielt die Auflösung 23,33 % trockenes Extract, dieses hatte also ein spec. Gew. von $1 + \frac{874,3}{23,33} = 1,3747$. (Das Mittel von drei Bestimmungen desselben Extracts.) Ferner bereitete er nach der Pharmakopöe einen Auszug von Rad. Liquir., dampfte ihn bis zum spec. Gew. von 1,0733 ein, er entsprach also einem Gehalt an trockenem Extract von $\frac{0,0733}{0,003747} = 19,5$ %. Er wollte nun ein Extract mit 25 % Wassergehalt haben. Aus dem spec. Gew. eines Extractes mit 25 % Wasser oder 75 % festen Bestandtheilen $1 + 0,003747 \times 75 = 1,2810$, woraus abgeleitet wird, dass die Extractlösung von 1,0733 spec. Gew. $\frac{0,0733}{0,002810} = 26,08$ %. Extr. Liquir. mit einem Wassergehalte von 25 % liefern muss.

Zur Prüfung narkotischer Extracte. Dem in den letzten Jahren immer mehr hervortretenden Bestreben, galenische Präparate

nicht nur nach ihren äusseren Eigenschaften, sondern in erster Linie nach ihrem Gehalte an wirksamen Bestandtheilen zu beurtheilen, widmet auch E. Merck [1]) in seinem Bericht über das Jahr 1897 einige beachtenswerthe Mittheilungen. Er bestätigt vor Allem, dass der Alkaloidgehalt in zu weiten Grenzen schwankt, als dass es schon jetzt möglich wäre, an die Festsetzung von Grenzzahlen für den internationalen Verkehr mit diesen wichtigen Arzneimitteln heranzutreten. Gehalt und Herkunft der Rohdroge, mehr oder minder rationelle Bereitung, Alter und Consistenz des betreffenden Extractes, spielen hierbei eine grosse Rolle Merck untersuchte z. B. eine grössere Anzahl Belladonnaextracte, zwar verschiedener Provenienz, jedoch ziemlich gleichen Alters und fand einen mittleren Alkaloidgehalt bei:

Extr. Bellad. aquos spiss. . . . . = 0,37 %
" " e succo " . . . . = 0,46 %
" " " " viride Ph. Brit. . . 0,43 %
" " spir. spiss. Ph. G. III . . 0,81 %
" " " " Ph. Aust VII . 1,47 %
" " " " Ph. U. . . . 1,40 %
" " " e radice Ph. Brit. . . 1,61 %

In dem Extr. Belladonna spirit. spiss. viride Ph. Brit. fand Verf. sogar stets über 2 % Alkaloid. Noch viel beträchtlicher sind die Schwankungen bei den Aconitextracten: Extracta Aconiti aquos. spiss. zeigten z. Th. nur 0,32 % Alkaloid, dagegen wiesen die Extr. Aconiti e radice der Ph. Aust. VII stets über 3 % Alkaloid auf. Diese Zahlen beweisen zur Genüge, wie beträchtlich höher der Alkaloidgehalt der spirituösen Extracte, als jener der lediglich mit Wasser dargestellten ist. Für die Alkaloidbestimmung in chlorophyllhaltigen narcotischen Extracten eignet sich nach Merck am besten die von Sarnow-Schweissinger angegebene Methode, nachdem die Extracte vorher mit Baryumchlorid behandelt worden sind: Man verfährt auf folgende Weise: 4,0 g des betreffenden Extractes werden, je nach der Natur desselben, in ca. 20 cc Wasser oder verdünnten Weingeistes aufgelöst und dieser Lösung falls sie nicht saure Reaction zeigte, etwas Weinsäure und 4 bis 5 cc Baryumchloridlösung 1 : 20 zugesetzt, hierauf in ein 100 cc fassendes Kölbchen gespült, auf dem Wasserbade schwach erwärmt, nach dem Erkalten bis zur Marke aufgefüllt und 50 cc abfiltrirt. Das nunmehr chlorophyllfreie Filtrat wird bei gelinder Wärme zur Extractdicke gebracht und dieses Extract hierauf in bekannter Weise nach Sarnow-Schweissinger untersucht: Es wird die wässrige Extractlösung mit Ammoniak alkalisch gemacht, mit einem Gemisch aus 15 Th. Chloroform und 25 Th. Aether geschüttelt und zum Absetzen bei Seite gestellt. Hierauf werden 20 cc der klaren Chloroformätherschicht abgenommen und nach Verdunsten des Chloroformäthers das Alkaloid getrocknet und acidimetrisch bestimmt. Arbeitet man im Scheidetrichter, so ver-

1) Durch Pharm. Ztg. 1898.

wendet man zum Ausschütteln 20 cc Aether und 20 cc Chloroform. Um den Endpunkt bei der Titration bei der Bestimmung des Trockenrückstandes besser erkennen zu können, löst man nach Merck die gefärbt abgeschiedenen Alkaloide in einem geringen Ueberschuss $^1/_{100}$-N-Schwefelsäure, überschichtet diese Lösung mit einigen Cubikcentimetern Aether und schüttelt tüchtig durch. Dabei geht alles Chlorophyll in die Aetherschicht, während die saure, beinahe farblose Alkaloidlösung sich nun leicht mit Hilfe eines in Aether löslichen Indicators titriren lässt. „Man darf sich nicht verhehlen", sagt Merck, „dass zur Zeit noch keine einzige Methode existirt, welche es gestattet, den Alkaloidgehalt in allen narkotischen Extracten absolut genau festzustellen. Allen diesen Methoden, soweit sie nicht für ein ganz bestimmtes Extract ausgearbeitet sind, haftet viel Schablonenhaftes an. Die besten Resultate werden sicherlich erzielt, wenn man die Alkaloide aus den Extracten in einer Weise abscheidet, die ihrer Darstellung in der Grossindustrie nahe kommt, und wenn man die Bestimmung auf gewichtsanalytischem Wege vornimmt. Es ist klar, dass eine solche Untersuchung reichliches Material erfordert und daher hauptsächlich nur in Fabriklaboratorien vorgenommen werden kann. Immerhin bietet sich bei dem heutigen Standpunkte der Extractforschung auch Demjenigen, dem nur einige Gramm Material zur Verfügung stehen, die Möglichkeit, sich über die Güte dieses Materials mit einiger Genauigkeit zu orientiren."

Werthbestimmung narkotischer Extracte. Von N. Rusting[1]). 2 g Extract werden in 10 cc Wasser gelöst, mit 50 cc Ausschüttelungsflüssigkeit (20 cc Chloroform + 80 cc Petroläther) gemischt, nach Zusatz von 2 cc 5 %iger Natronlauge 5 Minuten lang geschüttelt, hierauf mit etwa 2 g Traganthpulver versetzt und abermals $^1/_2$ Minute lang geschüttelt. Der Traganth nimmt die wässerige Flüssigkeit vollständig auf, es entsteht eine zähe, zusammenhängende Masse, welche sich theilweise an der Glaswand abscheidet. Nach kurzer Zeit kann man ohne Schwierigkeit 40 cc vollkommen klare, farblose, Alkaloidlösung abgiessen, die man ohne zu filtriren der Destillation unterwirft. Im Rückstande wird das Alkaloid titrimetrisch bestimmt, indem man es in etwa 15 Tropfen Alkohol (90 %) löst, was mit etwas Geschicklichkeit ohne Anwendung von Wärme gelingt. Nun fügt man n/10-Säure hinzu, von der bei Belladonnaextract 10 cc, bei Hyoscyamus- und Aconitextract 5 cc hinreichend sind. Den Inhalt des Kölbchens giesst man in ein Porzellanschälchen, in dem einige Körnchen Haematoxylin in einigen Tropfen Alkohol mit einem Glassstäbchen vorher vertheilt worden waren, und titrirt mit n/100-Alkali möglichst schnell zurück. Sobald die rothe Farbe auftritt, spült man das Kölbchen mit dem Schaleninhalte aus, giesst in das Schälchen zurück und titrirt mit Säure oder Alkali

1) Pharm. Centralh. 1898, S. 603.

zu Ende. Durch öfteres Hinzufügen von je einem Tropfen Alkali oder Säure kann man den Farbenumschlag mit unzweifelhafter Sicherheit feststellen. Versucht wurde auch, das Alkaloid gleich in Säure zu lösen, was jedoch ohne Erwärmen schwierig gelingt, während andererseits infolge der Erwärmung sich der störende Einfluss des Glases geltend macht. Zur Herstellung der Normalflüssigkeiten wurde ausgekochtes Wasser benutzt. Zur Werthbestimmung von Extr. Strychni wurde 1 g unter Zufügen einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure zu 20 cc gelöst, die Lösung mit etwas Talk oder besser Kieselguhr geschüttelt und filtrirt. Vom Filtrate wurden 10 cc mit 10 cc Chloroform, 40 cc Petroläther und 5 cc einer 5 %igen Natronlauge gemischt und wie oben weiter behandelt. Bei der Untersuchung von Extr. Aconiti ist es besser, als Ausschüttelungsflüssigkeit eine Mischung von 25 cc Chloroform und 75 cc Petroläther zu nehmen, wodurch Emulsionsbildung vermieden wird.

Darstellung der flüssigen Extracte auf kaltem Wege. Bei der Darstellung von flüssigen Extracten (sogen. Fluidextracten) hat Smeets[1]) Beobachtungen gemacht, die z. Th. zwar schon früher von anderer Seite gemachte Erfahrungen bestätigen, in ihrer Gesammtheit aber doch als wichtiger Beitrag zur Methodik der Extractdarstellung angesehen werden dürfen. So wies er an verschiedenen Beispielen nach, dass die Ausbeute steigt und die zur Extraction nothwendige Menge an Flüssigkeit in demselben Maasse sinkt, als die Feinheit der Zerkleinerung der Drogen zunimmt. Daraus würde sich ergeben, dass man mit allerfeinsten Pulvern am rationellsten arbeitet. Dies ist jedoch nicht immer der Fall, besonders dann nicht, wenn es sich um grosse Mengen handelt, denn die sehr feinen Pulver verlangsamen die Perkolation in solchem Maasse, dass die übrigen durch ihre Verarbeitung gebotenen Vortheile illusorisch werden. Nach Smeets eignet sich am besten ein Pulver B_{30} nach der Pharm. Neerland, d. i. ein Pulver, welches durch Siebe mit 30 Maschen pro Centimeter erzielt werden würde. Vielleicht also würde unser Sieb No. 5 (26 Maschen pro Centimeter) für mittelfeine Pulver grade recht sein. Weiterhin ist die Art des Menstruums und die Menge desselben, mit welcher die Pulver vorher befeuchtet werden sollen, nicht ohne Einfluss auf den Gehalt des Extractes an wirksamen Bestandtheilen. Wenn man z. B. 500 g Rhiz. Hydrastis pulv. B_{30} mit 2,52 % Hydrastin mit 600 g Spiritus dilut. befeuchtet, so finden sich beim späteren Deplaciren in den ersten 450 g Perkolat nur 4,370 g Hydrastin, während dieselbe Menge des Perkolats 7,925 g Hydrastin enthielt, wenn das Pulver vorher nur mit 100 g Spiritus dilut. angefeuchtet worden war. Wenn wir nun annehmen, dass zur Durchfeuchtung von 500 g Hydrastiswurzel, wie sie vom D. A.-B. vorgeschrieben wird etwa 575—650 g Spiritus gebraucht wird, so sehen wir aus den eben erwähnten

1) Pharm. Weekbl. v. Nederl. 35, No. 31.

Zahlen, dass bei Anwendung der bei uns gebräuchlichen Darstellungsmethode etwa 8 g Hydrastin längere Zeit mit etwa 1200 g Spiritus bei höherer Wärme in Berührung kommen müssen, während nur 4,5 g im ersten Perkolat bei Seite gesetzt werden. Es ist dieser Umstand aber wohl zu beachten, denn beim Eindampfen der zweiten Perkolate, wie dies vom D. A.-B. vorgeschrieben wird, geht ein Theil des darin enthalten gewesenen Hydrastins verloren, wi Smeets experimentelle nachgewiesen hat. Es erscheint desshalb nothwendig, die Menge des für die erste Befeuchtung der Drogenpulver nothwendigen Menstruums genau auszuprobiren und vorzuschreiben, damit gleich im ersten auf kaltem Wege bereiteten Auszuge möglichst viel der wirksamen Bestandtheile enthalten sind. In der Pharm. Helvetica ist dieser sachgemässe Rath bekanntlich bereits befolgt worden. Wenn man ferner sich den Grundgedanken der flüssigen Extracte vergegenwärtigt, dass je 1 g des Extractes die wirksamen Bestandtheile von je 1 g der betreffenden Droge enthalten soll, so liegt es auf der Hand, dass in Bezug auf Drogen mit leicht flüchtigen oder leicht zersetzlichen Bestandtheilen dieses Princip bei Befolgung der Darstellungsweise des D. A.-B. nicht innegehalten werden kann, denn durch das vorgeschriebene Eindampfen des zweiten Perkolats werden manche Inhaltsstoffe der Drogen selbstredend mehr oder weniger verändert, zersetzt oder verflüchtigt. Smeets empfiehlt desshalb, die flüssigen Extracte ohne Anwendung von Wärme darzustellen, und zwar durch Reperkolation. Doch verfährt er hierbei nicht in der üblichen Weise, wobei ein Eindampfen bekanntlich auch nicht zu vermeiden sein würde, sondern er reperkolirt so lange, bis das Perkolat einen höheren Gehalt an wirksamen Bestandtheilen enthält als die angewendete Droge, und verdünnt dann auf einen bekannten Durchschnittsgehalt. Die auf solche Weise dargestellten Präparate, von denen 1 g wirklich genau so viel der wirksamen Substanz enthält, wie 1 g der Droge, nennt er Extracta fluida frigide parata. Der Verf. ist der Meinung, dass diese Methode sich sowohl für die Grossdefectur als auch für die Darstellung kleinerer Mengen recht gut geeignet. Für den Kleinbetrieb empfiehlt er folgende Apparatur: Man sprengt von 8 Medicinflaschen (zu 500 g) den Boden ab und versieht den Hals mit einem durchbohrten Kork, durch welchen eine Röhre mit Klemmschraube führt. So hat man 8 kleine Perkolatoren. Diese setzt man mit dem Hals nach unten nebeneinander in ein durchlöchertes Brett und stellt unter jedes Gefäss ein Fläschchen zu 300 g. Das ist der ganze Apparat. Ganz im Allgemeinen verfährt man nun in nachstehender Weise: Man verwandelt die Droge nach sorgfältigem Trocknen bei 30° in Pulver B_{30} (30 Maschen auf 1 cm, also etwa unserem Sieb 5 entsprechend). Bei der Darstellung im Kleinen kann auch ganz feines Pulver genommen werden. Das Pulver befeuchtet man mit der für jede Droge besonders vorgeschriebenen Menge der Extractionsflüssigkeit und reibt dann das feuchte Gemisch durch

einen Durchschlag mit Löchern von 1,5 mm Weite (also etwa Sieb No. 3 des D. A.-B.). Nun vertheilt man dasselbe auf die verschiedenen Perkolatoren, drückt es gleichmässig fest ein, legt eine Scheibe Fliesspapier darüber und giesst langsam so viel Flüssigkeit auf, bis die Masse vollkommen durchtränkt ist und die Flüssigkeit anfängt, unten abzutropfen. Man schliesst nun den Quetschhahn, lässt die Flüssigkeit 24 Stunden einwirken und dieselbe dann so ablaufen, dass in der Minute etwa 30 Tropfen gewonnen werden. Währenddessen muss natürlich immer so viel nachgefüllt werden, dass die Drogenmasse von Flüssigkeit bedeckt bleibt. Die Perkolate werden vereinigt, in Portionen von etwa 1 kg gesammelt und nummerirt bei Seite gesetzt. Sind der Droge alle wirksamen Bestandtheile entzogen, so wird in der oben angegebenen Weise wiederum 1 kg derselben in den Perkolatoren vertheilt und nun als Deplacirungsflüssigkeit die vorher gewonnenen Perkolate der Reihe nach angewendet. Dies wiederholt man so oft, bis die Perkolate so weit angereichert sind, dass sie nach dreiwöchigem Stehenlassen und Filtriren den vorgeschriebenen Gehalt an wirksamen Bestandtheilen aufweisen, als vorschriftsmässige Extracte also verwendbar sind. *Extractum Hydrastis fluidum frigide paratum* stellt man demnach wie folgt dar: 2 kg des Rhizoms B_{80} (Sieb 5 = mittelfeines Pulver oder bei kleinen Mengen auch pulv. subtiliss.) werden mit 700 g Spiritus dilut. befeuchtet, die Masse wie oben angegeben durch einen Durchschlag gerieben und auf 8 Perkolatoren vertheilt, nachdem der Boden derselben mit einem Stückchen Watte belegt worden ist. Der Inhalt des Perkolators No. 1 wird nun perkolirt und das Perkolat in Portionen von 250 g aufgefangen und diese der Reihe nach auf den Perkolator No. 2 gegossen. So verfährt man weiter bis zu No. 8. Die ersten 250 g von No. 5, 6, 7 und 8 behält man zurück, während das zweite Perkolat von No. 8 dazu verwendet wird, diese concentrirten 1000 g auf die gewünschte Stärke zu verdünnen. So erhält man 1100—1200 g Extract von normaler Stärke. Die weiteren Perkolate werden nun bei No. 8 in Fläschchen zu 250 g aufgefangen, bis das Ablaufende keine Reaction auf Alkaloide mehr erkennen lässt. Die so gewonnenen Perkolate werden dann nummerirt (1, 2 usw.) und für die nächste Darstellung bei Seite gesetzt. Man befeuchtet dann wieder 2 kg des Rhizoms mit den drei ersten Fläschchen dieser Perkolate und verfährt weiter, wie vorher angegeben. Bei guter Beschaffenheit der Droge erhält man dann etwa 2 kg Extract und dies wiederholt sich nun bei fortdauernder Darstellung. Die Umständlichkeit dieses Verfahrens wird dadurch wieder ausgeglichen, dass jede Destillation zur Wiedergewinnung von Spiritus vermieden und demnach billiger gearbeitet wird als früher.

Das Befeuchten der Pulver vor der Perkolation geschieht bekanntlich meist dadurch, dass man dieselben in einer Reibschaale mit dem Befeuchtungsmittel gut durcharbeitet und die feuchte Masse dann, wenn nöthig noch durch ein Sieb reibt. Schneller

und ebenso sicher kommt man nach Wolfe[1]) nach folgendem, zum Mischen von trockenen Pulver bereits vielfach herangezogenem Verfahren zum Ziel: Man füllt das Pulver in eine verschliessbare Blechkanne oder Blechbüchse, fügt die nöthige Menge des Menstruums und einige Glaskugeln oder reine Kieselsteine hinzu und bewirkt nun die innige Mischung sehr einfach und schnell durch kräftige rotirende Bewegung der Trommel.

Zur Prüfung der Fluidextracte von O. Linde[2]). Auf Grund seiner Arbeiten über Fluidextracte schlägt Verfasser unter Berücksichtigung der Veröffentlichungen anderer Autoren und der Angaben der neuen schweizerischen Pharmakopöe vor, an dieselben folgende Anforderungen zu stellen: 1. *Extract. fluid. Cascarae sagradae.* Dunkelbraunrot, klar. Spec. Gewicht 1,060—1,075. Verdampfungsrückstand 26 %. Mit einer Mischung von 3 Th. Spiritus und 7 Th. Wasser liefert es in jedem Verhältnis eine klare oder doch nur wenig trübe Flüssigkeit. 1 cc Fluidextract giebt, mit 9 cc Wasser verdünnt, eine trübe, bräunlichgelbe Mischung. 5 cc hiervon werden auf Zusatz von 1 cc Salmiakgeist klar und braunroth, die übrigen 5 cc mit einigen Tropfen Eisenchloridlösung tiefbraun. 1 cc Fluidextract wird mit 4 cc Wasser verdünnt und mit 10 cc Aether ausgeschüttelt. Nimmt man den citronengelb gefärbten Aether nach dem Klarwerden ab und lässt ihn in zwei Porzellanschalen je zur Hälfte verdunsten, so löst sich der Rückstand in Salmiakgeist mit karminrother, in concentrirter Schwefelsäure mit braunrother Farbe. — Glycerin ist in dem Fluidextract nicht nachweisbar. 2. *Extract. fluid. Condurango.* Braun, nahezu klar. (Bezüglich des spec. Gewicht und des Abdampfrückstandes lassen sich bestimmte Forderungen so lange nicht stellen, als unser A.-B. nicht angiebt, wieviel von dem glycerinhaltigen Lösungsmittel I. zum Anfeuchten des Pulvers bei der Bereitung verwendet werden soll). 2 cc Fluidextract geben mit 8 cc Wasser verdünnt eine trübe Mischung, in welcher sich gelbliche Flocken abscheiden; die hiervon abfiltrirte klare hellgelbe Flüssigkeit zeigt folgende Reactionen: a) beim Erhitzen bis zum Siedepunkte trübt sie sich stark und wird nach dem Erkalten allmählich wieder klar; b) mit dem vierfachen Volumen Wasser verdünnt giebt sie auf Zusatz von Tanninlösung zuerst eine weissliche Trübung, später einen reichlichen, flockigen Niederschlag; c) mit wenig Eisenchloridlösung versetzt, färbt sich die unverdünnte Flüssigkeit dunkelbraun und scheidet später einen schmutzig dunkelbraunen Niederschlag ab. 3. *Extract. fluid. Frangulae.* Dunkelbraunrot, klar. Spec. Gewicht 1,038—1,053. Verdampfungsrückstand 20 %. Mit einer Mischung von 3 Th. Spiritus und 7 Th. Wasser liefert es in jedem Verhältnis eine klare oder doch nur wenig trübe Flüssigkeit. 1 cc des Fluidextractes giebt, mit 9 cc Wasser verdünnt, eine trübe rothbraune Mischung. Im Uebrigen werden dieselben Reactionen wie mit Extr. fluid. Cascarae sagr. erhalten. 4. *Extract.*

1) Amer. Drugg. 1898. 35. 2) Pharm. Centrh. 1897, S. 881.

fluid. Hydrastis. Dunkelbraun, klar, spec. Gewicht 0,960—0,985. Verdampfungsrückstand 20 %. Mit Spiritus dilutus ist es in jedem Verhältniss klar oder doch nahezu klar mischbar. 1 Tropfen Fluidextract, mit 250 cc Wasser gemischt, ertheilt diesem eine deutlich gelbe Farbe. 6 Tropfen Extract geben mit 20 cc Wasser eine gelbe opalisirende Flüssigkeit. Mischt man hiervon 5 cc mit 2 cc concentrirter Schwefelsäure und schichtet Chlorwasser darauf, so bildet sich an den Berührungsflächen eine rothe Zone. Weitere 5 cc geben auf Zusatz von 5 Tropfen verdünnter Schwefelsäure und 2 cc Mayers Reagens sofort einen flockigen Niederschlag. Der Rest der Flüssigkeit darf weder durch wenig Eisenchloridlösung, noch durch Natronlauge verändert werden. Verdünnt man 1 cc Fluidextract mit 9 cc Wasser, filtrirt 5 cc ab und fügt 1 cc Salpetersäure hinzu, so entsteht sofort eine leichte Trübung, nach 10 Minuten ein krystallinischer Niederschlag. Werden 20 Tropfen Extract mit 4 cc Wasser und 10 Tropfen Salmiakgeist gemischt, mit 10 cc Aether ausgeschüttelt, der Aether nach dem Klarwerden verdunstet, so giebt der in 1 cc Salzsäure gelöste Rückstand nach dem Verdunsten mit 20 cc Wasser auf Zusatz von Kaliumpermanganatlösung, so lange diese unmittelbar entfärbt wird, eine blau fluorescirende Flüssigkeit. Der Hydrastingehalt, beträgt mindestens 2,5 %. Glycerin enthält das Extract nicht.
5. *Extract. fluid. Secalis cornuti.* Braun, klar, spez. Gewicht 1,036—1,050. Verdampfungsrückstand 15 %. Mit einer Mischung von 1 Th. Spiritus und 4 Th. Wasser ist es in jedem Verhältniss klar oder nur wenig trübe mischbar. 1 cc Fluidextract, mit 7 cc Wasser und 5 Tropfen Salzsäure gemischt, wird auf Zusatz von 2 cc Mayers Reagens bis zur Undurchsichtigkeit getrübt und setzt nach kurzer Zeit einen gelblichweissen Niederschlag ab. Werden 5 cc Extract mit 5 cc Wasser, 5 Tropfen Salzsäure und 1 cc Pikrinsäurelösung (1 : 50) versetzt, so entsteht sofort eine Trübung, nach einigen Minuten ein flockiger Niederschlag. Schüttelt man 3 cc Extract nach Zusatz von 2 cc Salmiakgeist mit 10 cc Aether aus, verdunstet letzteren in einer Porzellanschale und giebt zu dem Rückstande 20 Tropfen concentrirte Schwefelsäure und 3 Tropfen Chlorwasser, so nimmt das Gemisch allmählich eine schmutzig-violette Farbe an. Glycerin enthält das Extract nicht.

Die Darstellung wirksamer Abführmittel geschieht nach den Vorschlägen von Tschirch zweckmässig auf folgende Weise: Man extrahirt Rheum, Senna, Frangula und Cascara Sagrada mit sehr verdünntem Alkali z. B. Ammoniak im Perkolator. Dies löst sowohl die Glykoside (Chrysophan, Cathartinsäure und Frangulin) wie die Oxymethylanthrachinone (Chrysophansäure und Emodin). Dann fällt man den Auszug mit Salzsäure, wodurch alle genannten Körper ausgefällt werden, wäscht den tiefbraunen Niederschlag etwas aus, trocknet und extrahirt die fast schwarze Masse, die sich mit tiefkirschrother Farbe in Alkalien löst, mit Alkohol oder Aetheralkohol. Aus der alkoholischen Lösung krystallisiren die

Glykoside nebst den Oxymethylanthrachinonen aus. Für die Praxis genügt es aber, die alkoholische Lösung einzudampfen. Das braune hierbei resultirende Pulver ist ein vorzügliches Abführmittel. Will man bei Frangula auch das Pseudofrangulin in Lösung haben, so muss man (nach dem Vorschlage Awengs) den Niederschlag nur schwach trocknen. Uebrigens kann man auch direct den durch Salzsäure im alkalischen Auszug erhaltenen Niederschlag verwenden. Derselbe enthält aber noch viele andere Substanzen, bei Frangula z. B. viele Phlobaphene. Tschirch nennt die vier bei dieser Operation resultirenden, durch Alkohol gereinigten Körpergemische, die schon in kleinen Dosen vorzügliche milde Abführmittel sind: Anthraglucorheïn, Anthraglucosennin, Anthraglucorhamnin, Anthraglucosagradin. Sie bilden nicht etwa Ersatzmittel der bisher angewendeten Drogen, sondern neue pharmakologische Individuen, die neben den Drogen Verwendung finden können.

Mit dem Namen *Martol* bezeichnet E. Stroschein[1]) ein von ihm dargestelltes dickflüssiges Extract aus Cacaoschalen, welche einen sehr bedeutenden Gehalt an natürlich gebundenem Eisen besitzen. Derselbe beträgt durchschnittlich 0,683 % neben 10,457 % Mineralsubstanzen. Nebst dem als gerbsaure Verbindung im Martol enthaltenen Eisen finden sich in dem Präparate noch Theobromin, Phosphorsäure und Kohlenhydrate als Hauptbestandtheile.

Zur Unterscheidung von Extractum Belladonnae und Hyoscyami lässt sich nach Ellram[2]) der verschiedene Gehalt der Stammpflanzen an Nitraten heranziehen. Bei seinen Untersuchungen über den mikrochemischen Nachweis von Nitraten in Pflanzen fand Verf., dass die einzelnen Theile der Belladonna nur sehr geringe Mengen Nitrate enthielten. Es gelang ihm daher auch nur in einer von drei Proben Extractum Belladonnae Spuren von Nitraten nachzuweisen, während im Extractum Hyoscyami der Nachweis von Nitraten durch Diphenylamin und Brucin und Schwefelsäure in 0,5—2 %iger Lösung stets positive Resultate gab. Bei der Diphenylaminreaction sind selbstredend alle oxydirend wirkenden organischen Verbindungen ausgeschlossen.

Die Prüfung des Extractum Belladonnae unternimmt H. Wilson[3]) in folgender Weise: 10 cc des starken Perkolats der neuen Ph. brit. werden mit 10 cc Wasser gemischt, mit Schwefelsäure schwach angesäuert, in einer Porzellanschale zur Sirupdicke eingeengt, mit 20 cc Wasser vermischt und in einem Scheidetrichter durch Baumwolle filtrirt, indem man Schale und Trichter mit etwas Wasser nachwäscht. Man giebt nun 10 cc einer Mischung gleicher Vol. Aether und Chloroform hinzu und einen Ueberschuss von Ammoniak, agitirt, trennt die Aether-Chloroformlösung ab,

1) Durch Pharm. Post 1898, S. 618.
2) Pharm. Journ. d. Chem. Ztg. Rep. 1898, No. 38.
3) Pharm. Journ. No. 1455.

wiederholt die Operation zweimal und trennt wie vorher. Nun schüttelt man die Aether-Chloroformlösungen mit 5 cc verd. Schwefelsäure, welche mit dem Doppelten ihres Vol. warmen Wassers gemischt ist und wiederholt die Operation, wäscht die gemischten sauren Lösungen mit 3 cc Aether-Chloroform, agitirt mit 10 cc Aether-Chloroform und einem Ueberschuss Ammoniak, trennt die Aether-Chloroformlösung ab und wiederholt die Abscheidung zweimal wie vorher. Man giebt diese Lösungen nun in eine tarirte Schale, dampft auf dem Wasserbade ein, trocknet bei 100° und wägt. Den Rückstand löst man in 10 cc $^1/_{10}$ n-Salzsäure und neutralisirt mit $^1/_{100}$ n-Natronlauge unter Anwendung von Cochenille als Indikator. Man subtrahirt die erforderliche Anzahl cc Natronlauge von 100 cc und multiplicirt den Rest mit 0,00287. Das Product stellt das Gewicht des in 10 cc des flüssigen Extracts enthaltenen Alkaloids in Grammen dar.

Den Alkaloidgehalt von Belladonna-Fluidextract bestimmt Puckner[1]) auf folgende Weise: 10 cc Extract werden in einem Scheidetrichter mit 10 cc Wasser, 20 cc Chloroform und 2 cc Ammoniak (10 %) gemischt und geschüttelt. Man zieht dann das Chloroform ab und schüttelt noch zweimal mit je 10 cc Chloroform aus, worauf man die Lösung der Alkaloïde in Chloroform mit 20 cc 1 %iger Salzsäure ansäuert und nach Durchschütteln und Absitzen das Chloroform in einen neuen Scheidetrichter abzieht. Man schüttelt dann das Chloroform noch einmal mit 10 cc Salzsäure, zieht ab und giebt den letzten sauren Auszug zum ersten. Die saure Lösung schüttelt man noch einmal mit etwas Chloroform aus, das man abzieht, giebt von neuem 20 cc Chloroform und 2 cc Ammoniak hinzu und schüttelt gut durch. Man zieht dann die Chloroformlösung ab, vervollständigt das Ausziehen durch zwei weitere Mengen von je 10 cc Chloroform, dampft das Chloroform ab und titrirt den Rückstand, indem man ca. 5 cc Aether und 5 Tropfen Cochenilletinctur hinzugiebt, mit $^1/_{20}$ N.-Säure. Nach völliger Lösung und Verdampfung des Aethers wird der Ueberschuss der Säure mit $^1/_{20}$ N.-Alkali zurücktitrirt. Jeder Cubikcentimeter Säure entspricht 0,01442 g Alkaloid. Verf. fand im Belladonna-Fluidextract der Ph. U. S. A. 0,353 bis 0,361 Alkaloïd.

Die Prüfung von Extract. Chinae liquid. de Vrij möchte de Vrij[2]) noch wie folgt ausgedehnt wissen: Die 5 %ige wässerige Lösung muss in einer geschlossenen Flasche mindestens 24 Stunden lang klar bleiben. Später darf sie einige weisse Flocken, aber keinen rothen Bodensatz ausscheiden.

Die Bestimmung des Alkaloidgehaltes von Extractum Chinae liquidum und Chinae liquida de Vrij geschieht nach Rusting[3]) zweckmässig nach folgender Methode: In ein Medicinglas von 100 g Inhalt werden genau 2—3 g Extract abgewogen, dieses

1) Pharm. Review. Vol. XVI 1898, No. 8.
2) Pharm. Weekbl. 34. 44. 3) Pharm. Centralh. 1898. 33.

mit 5 cc Wasser verdünnt und zuerst 50 cc reiner Aether, dann 5 cc 5 %ige Natronlauge hinzugefügt. Nun wird sofort während einer Minute kräftig geschüttelt, innerhalb welcher Zeit sich die Alkaloïde leicht und vollständig auflösen. Jetzt trennt man die ätherische Lösung möglichst schnell vom Extracte, damit die schwierig löslichen Antheile des Alkaïlodgemisches nicht wieder auskrystallisiren. Dieses geschieht indem man zu dem Aether-extractgemische ungefähr 2 g Traganthpulver giebt und abermals eine halbe Minute lang schüttelt, der Traganth nimmt die wässrige Flüssigkeit vollständig auf, indem eine zähe, zusammenhängende Masse entsteht, welche sich theilweise an die Glaswand anhängt. Nach kurzer Zeit kann man ohne Schwierigkeit 40 cc vollkommen klare, trockne und farblose Alkaloïdlösung abgiessen ohne filtriren zu müssen. Die Lösung giesst man sofort in ein bereit gehaltenes Kölbchen und destillirt den Aether ab. Die Alkaloïde bleiben dann rein weiss, nur beim Trocknen nehmen sie eine gelbliche Farbe an. Das angegebene Verhältniss zwischen Extract, Wasser und Alkali muss ziemlich genau eingehalten werden. Bei Anwendung von mehr Extract emulgirt die Flüssigkeit, und wenn man zu starke Alkalilösung nimmt, sind die gefällten Alkaloïde nicht immer so fein vertheilt, als zur schnellen Lösung nöthig ist. Das Trocknen der Alkaloïde wurde dadurch beschleunigt, dass man wiederholt in das im kochenden Wasserbade stehende Kölbchen einen Luftstrom einbliess. 5—7 Minuten sind dann zum Trocknen hinreichend.

Ueber Rhizoma und Extractum Filicis von Fr. Bellingrodt [1]). Zu dem Vorschlage, bei der *Darstellung von Extractum Filicis aeth.* das fertige Extract durch Zusatz von Ricinusöl auf einen bestimmten Gehalt an Filixsäure einzustellen, bemerkt Lefils [2]), dass es vielleicht noch zweckmässiger wäre, bei der Darstellung des Filixextractes der Droge vor der Extraction eine gewisse Menge von Ricinusöl hinzuzufügen. Dadurch würden vermuthlich sowohl Filixsäure, wie auch ätherisches Oel gleich von vornherein vor Umsetzung geschützt.

Zur Arzneiform und Werthbestimmung des Filixextractes. In einer Abhandlung hatte Düsterbehn [3]) über schwere Vergiftungserscheinungen (Erblinden etc.) berichtet, die bei mehrtägigem Gebrauche von Filixextract eingetreten waren — wenn also eine grössere Menge zur Aufnahme im Körper gelangte. Von verschiedenen Seiten ist vor der gleichzeitigen Verabreichung fetter Oele, besonders Ricinusöl, gewarnt worden, weil dieselben eine Lösung der Filixsäure bewirken, was eine grössere Resorption derselben zur Folge hat. Andere machen die oftmals ungleiche Beschaffenheit des Filixextractes für die schweren Folgen verantwortlich; hat doch Icaro Bocchi zwischen 9,75 bis 26,88 % Filixsäure (Rohfilicin) gefunden, welche bekanntlich beim Lagern

1) Apoth. Ztg. 1898, S. 869. 2) Pharm. Centralh. 1898, No. 50.
3) Pharm. Centralh. 1898. 779.

des Extractes sich theilweise am Boden des Gefässes ansammelt. Wird bei der Abgabe des Extractes das Vorrathsgefäss nicht kräftig geschüttelt, so concentrirt sich das Extract nach unten immer mehr — und eine Giftwirkung im Körper des Helminthenträgers ist dann schon bei mässigen Gaben die Folge. Es wird deshalb von F. Miehle[1]) gefordert, dass die künftigen Pharmacopöen vorschreiben sollen, das Filixextract sei frisch nach der Darstellung durch Zusatz von Ricinusöl auf einen bestimmten Gehalt an Filixsäure einzustellen, wodurch auch erreicht wird, dass nachträgliche Abscheidungen ausbleiben. Eine zuverlässige Darreichungsvorschrift soll nach Miehle folgende sein (nicht für den Handverkauf): Gutti pulv. 5 g, Olei Ricini 250 g, Olei Crotonis gtt XV, Extracti Filicis 125 g; Gutti und Ricinusöl werden im Dampfbade einige Stunden digerirt, dem Filtrate das Crotonöl und Extract zugemischt und hiermit 240 elastische Gelatinekapseln gefüllt, von welchen 8 Stück (= 4 g Filixextract) für eine Cur genügen. Die Praxis hat gelehrt, dass das Ricinusöl, wie K. Dieterich[2]) mittheilt, nicht nur als Abführmittel, sondern auch zum Einhüllen des Filixextractes dient. Diese Mischung geht fast unzersetzt und rasch durch den Magen und gelangt erst im Dünndarme zur Wirkung. Es bedarf dann auch keiner so grossen Mengen Filixextract, als wenn dasselbe ohne Einhüllungsmittel gegeben wird. Dieterich empfiehlt als weitere Arzneiform, die eine gleichmässige Beschaffenheit des Filixextractes (also ohne Absetzen der Filixsäure) gewährleistet, die Tritolform[3]) oder das Vorräthighalten einer Filixlatwerge. Miehle[4]) hält es für rathsam, im D. A.-B. IV eine Mischung aus gleichen Gewichtsmengen Extract und Ricinusöl als „Extractum Filicis oleatum" (von normalem Gehalte) aufzunehmen. Ebenso nothwendig erscheint ihm eine Vorschrift zu Capsulae contra taeniam. Hinsichtlich der Werthbestimmung will Dieterich neben der Filixsäure auch das ätherische Oel des Filixextractes bestimmt wissen, da dasselbe nicht minder wurmtreibend wirkt, jedoch konnte er zu keiner genauen Bestimmungsmethode beider Substanzen nebeneinander gelangen und warnt überhaupt, jetzt schon eine Filixsäurebestimmung für das D. A.-B. IV in Vorschlag zu bringen, weil die bisher bekannten Verfahren wenig übereinstimmende Werthe liefern. Endlich bemerkt Dieterich noch, dass auch alte Filixextracte, die in ihrer Wirksamkeit nachgelassen haben, noch — nach den heutigen Gradwerthen — die normale Menge Filixsäure zeigen können; zudem sind alte Extracte verharzt und scheinen an ätherischem Oele verloren zu haben. Im Gegensatze zu Dieterich hält Miehle, welcher das ätherische Oel des Filixextractes als nebensächlich betrachtet, eine quantitative Bestimmung der Filixsäure, indem er sich auf den Gehe'schen Handelsbericht von 1897 und den Geschäftsbericht von Caesar & Loretz bezieht, für erfüllbar und

1) Apoth. Ztg. 1898. 777. 2) Ebenda. 778.
3) vergl. dies. Ber. 1897, S. 582. 4) Apoth. Ztg. 1898. 826.

fordert zur Feststellung der Ursachen der letzten Dieterich'schen Beobachtung auf, da es sich hierbei jedenfalls um die bekannte allmähliche Umwandlung der amorphen, wirksamen Filixsäure in die krystallinische, unwirksame handelt.

Die Gefahren des Extr. Filicis maris. Von Hugwein[1]). Verf. fasst die practisch wichtigen Vorsichtsmaassregeln, welche für die Verminderung von Filixintoxicationen nöthig sind, folgendermaassen zusammen. Für eine Bandwurmkur sollte nur ganz frisch bereitetes Filixextract zur Verwendung kommen, da in demselben das wurmtreibende Princip, die Filixsäure, am wirksamsten ist. Für die jeweilige Zubereitung des Filixextractes muss auch möglichst frisch gewonnenes Farnwurzelmaterial genommen werden. Der Standort der Farnwurzel soll der gleiche sein (die in Deutschland gewachsenen Rhizome sind wirksamer als die aus Italien stammenden), auch soll dieselbe immer in der gleichen Jahreszeit gesammelt werden (die im Herbst gewonnenen Wurzeln sind die besten), damit eine einheitliche Dosirung möglich wird. Es darf weder vor noch nach dem eingenommenen Filixextract Ricinusöl oder ein anderes fettes Oel gegeben werden. Ist ein Abführmittel nöthig, dann soll ein anderes Laxans gewählt werden. Bei anämischen, schlecht genährten Personen und jugendlichen Individuen muss die Bandwurmkur besonders vorsichtig eingeleitet und überwacht werden. Die Vorkur ist einzuschränken und soll auf Magen und Darm nicht schädigend einwirken. Kommen im Laufe einer Bandwurmkur leichte Intoxicationserscheinungen vor, so darf keine weitere Gabe von Filixextract gegeben werden. Bei schweren Intoxicationserscheinungen scheinen Aether- und Kampherinjectionen neben anderen Excitantien günstig zu wirken. Das Extract muss vor der Dispensation und vor dem Gebrauch tüchtig umgeschüttelt werden. Empfehlenswerth ist es, Bandwurmkuren mit reiner, frischer Filixsäure zu versuchen, da eine Dosirung leichter möglich ist, als bei Verabreichung von Filixextract.

Extractum Filicis. Bezüglich des Verfahrens von G. Fromme[2]) zur Bestimmung der Filixsäure ist nachzutragen, dass das Filixsäure-Methylalkoholgemisch möglichst kalt 10 bis 12 Stunden bei Seite gestellt werde, da bei mässiger Wärme bis zu 1 % Filixsäure auf längere Zeit gelöst bleibt und der Bestimmung dadurch verloren geht. Zur Ermittelung des Roh-Filicins resp. der von R. Böhm als Filicin bezeichneten Stoffe benutzen Caesar & Loretz das erwähnte Fromme'sche Verfahren und fällt dabei nur die zur Gewinnung der gereinigten Filixsäure in Betracht kommende Behandlung mit Amyl- und Methylalkohol weg, beide Bestimmungen können also in einem Arbeitsgang ausgeführt werden[3]).

In ätherischem *Filixetracte* aus böhmischer Rhizoma Filicis maris fand F. Plzák[4]) nach der Kraft'schen Prüfungsmethode 6,48 % Filixsäure, nach Fromme's älterer Methode (Auflösen unter

1) Durch Wien. med. Blätt. 1898, S. 590.
2) vergl. dies. Ber. 1897. 591. 3) Handelsbericht von Caesar u. Loretz 1898, Sept. 4) Chem. Ztg. 1898.

Zusatz von gebranntem Kalk und Magnesia, Ausschütteln der angesäuerten Lösung mit Schwefelkohlenstoff) 6 %, während das verbesserte Verfahren desselben Verfassers nur 5,2 % Filixsäure ergab.

Extractum Frangulae spissum und fluidum. Aweng empfiehlt auf Grund seiner Studien über Faulbaumrinde als wirksam 1. ein dickes Extract, das genau wie Rhabarberextract D. A. B. III (mit Ph. Helvet. übereinstimmend) dargestellt werden soll, 2. ein Fluidextract nach folgendem Bereitungsverfahren: „Gepulverte Rinde wird reichlich mit Wasser angefeuchtet und eine Stunde im kochenden Wasserbade erhitzt, um das Ferment zu coaguliren, dann 12 Stunden stehen gelassen, damit sich etwa mitgelöste secundäre Glykoside ausscheiden, und schliesslich mit kaltem Wasser percolirt. Die Colatur wird unter Glycerinzusatz auf dem Wasserbade zum Fluidextracte eingedampft — oder die Rinde wird mit 60 %igem Alkohol percolirt, die Colatur zum Extracte eingedampft, der Rückstand mit kaltem Wasser aufgenommen und die Lösung filtrirt. Das Filtrat wird dann unter Glycerinzusatz zum Fluidextracte eingedampft“. Dieses Extract enthält bloss die primären Glykoside der Faulbaumrinde gelöst, von welchen es 25 bis 30 % enthalten kann, und ist haltbar und von nur schwach bitterem Geschmacke. Die als Nebenproducte gewonnenen secundären Glykoside können mit dem Extractum spissum Verwendung finden. Die Bereitungsweise des Fluidextractes D. A.-B. III erscheint nach Aweng insofern nicht zweckmässig, als der Alkohol secundäre Glykoside in Lösung hält, die dem Extracte einen unangenehm bitteren Geschmack verleihen und die sich nach und nach wieder abscheiden. Bei der Entbitterung des Extractes mit Kalk oder Magnesia werden eben diese secundären Glykoside unlöslich in verdünntem Alkohol.

Extractum Hamamelis virginicae fluidum. E. A. Morguliss[1]) rügt, dass die Pharm. U. St. der Extractionsflüssigkeit Glycerin zufügen lässt, wodurch eine völlige Erschöpfung der Droge hintangehalten wird. Der Glycerinzusatz dürfe, da er nur die Ausscheidung gewisser Stoffe verhindern soll, erst bei dem fertigen Extracte erfolgen.

Zur Werthbestimmung von Extr. fluid. Hydrastis canadensis giebt A. B. Lyons[2]) eine Anleitung, welche auf der Ermittelung des Gehalts an Berberin und Hydrastin beruht. In eine 30 g-Flasche giebt man 2 cc Fluidextract und 15 cc Aether, schüttelt, giebt einige Tropfen Ammoniak hinzu und schüttelt stark ca. 30 Secunden. Man lässt den Aether sich abscheiden und giesst ihn in eine zweite Flasche ab, wiederholt das Ausschütteln mit 15 cc Aether in Flasche 1 und lässt stehen. In Flasche 2 giebt man nun 2 cc verdünnte Salzsäure (3 %), schüttelt, lässt den Aether abscheiden und decantirt ihn in eine dritte Flasche, welche 5 cc mit Salzsäure angesäuertes Wasser enthält. Man schüttelt diese Flasche und lässt absetzen. Man decantirt nun den Aether aus

1) Chem. Ztg. 1898. Rep. 44. 2) Pharm. Era Vol. XIX, 1898, No. 14.

Flasche 1 in Flasche 2, giebt in Flasche 1 eine dritte Portion Aether und schüttelt um. Den Aether aus Flasche 3 giesst man nun in eine 60 g-Flasche und bringt auf demselben Wege auch den Aether aus Flasche 1 und 2 hinzu. Man giebt nun den Inhalt von Flasche 3 in 2 (hierin ist das Hydrastin enthalten), giebt 15 cc Aether und einen Ueberschuss von Ammoniak (ca. 10 Tropfen) hinzu, schüttelt stark um, bis sich das Alkaloïd im Aether gelöst hat, decantirt den Aether in No. 3, giebt 5 cc dest. Wasser und einen Tropfen Ammoniak hinzu, schüttelt und lässt abscheiden. Hierauf decantirt man den Aether in ein tarirtes Becherglas, wiederholt die Behandlung von 2 und 3 mit zwei Portionen frischen Aethers, lässt den Aether abdunsten, trocknet den Rückstand bei 100° und wägt ihn als Hydrastin. Will man ihn in reinem Zustande erhalten, so muss man grössere Mengen des Extractes in Arbeit nehmen, das Rohhydrastin in 5 cc heissem Alkohol lösen, 2½ cc Aether, dann 12 cc Wasser zugeben und die Lösung 24 Stunden an einem kühlen Orte stehen lassen, wobei sich das Hydrastin rein abscheidet. Das Berberin blieb fast alles in Flasche No. 1—3; die geringe Menge, welche in dem in der 60 g-Flasche enthaltenen Aether gelöst ist, kann vernachlässigt werden. Man vereinigt die Rückstände der Flasche 1—3 in einer Porcellanschaale, schwenkt die Flaschen mit etwas Wasser aus, füllt hiermit den Inhalt des Schälchens auf 25 cc auf, säuert das Gemisch mit verdünnter Salzsäure an und verjagt den Aether daraus durch Erwärmen. Nun giebt man einen Ueberschuss von Mayers Reagens (ca. 2½ cc) hinzu, sammelt den Niederschlag nach 10 Minuten, wäscht, trocknet bei 100° und wägt ihn. Das Gewicht dividirt durch 2 giebt die in 2 cc Fluidextract enthaltene Menge Berberin an. — Man kann das Berberin auch mit Mayerschem Reagens titriren; 1 cc des Reagens entspricht 25 mg Berberin.

Zur Prüfung von Extractum Ipecacuanhae liquidum, von dem die neue englische Pharmacopöe einen Gesammtalkaloidgehalt von 2—2,25 g in 100 cc verlangt, schlägt Wilson[1]) folgende Methode vor, die bequemer sein soll, als das von der Brit. Pharm. aufgenommene Verfahren: Man verdünnt 20 cc des Extractes mit 20 cc Wasser, dampft das Gemisch zur Entfernung des Alkohols in einer Porcellanschaale auf etwa die Hälfte seines Volumens ein, fügt 1 cc verdünnte Schwefelsäure zu und giebt das Ganze in einen Scheidetrichter, worauf die Schaale mit 20 cc Wasser nachgewaschen wird. Dann schüttelt man 3 mal mit 10 cc Chloroformäther (gleiche Volumina) aus, indem man zur schnelleren Trennung der Emulsion erwärmt. Schliesslich schüttelt man 3 mal mit 10 cc Chloroformäther und etwas überschüssigem Ammoniak aus, erwärmt und giebt die abgetrennten Chloroformätherschichten in eine Porcellanschaale zu den bereits gesammelten Extractionsflüssigkeiten. Schliesslich dampft man die gesammte Chloroformätherlösung ein. Der Rückstand wird bei 80° bis zum constanten

1) Pharm. Journ. 1898. 1462.

Gewicht getrocknet und ergiebt dann die Gesammtmenge der vorhandenen Alkaloide.

Extractum Kolae fluidum. Um ein alkaloïdreiches Extract zu gewinnen, stellte L. Bernegau[1]) Versuche mit verschiedenartig vorbereiteten Nüssen an. Das beste Ergebniss wurde erzielt, wenn man frische Nüsse auf einer Reibe zerrieb, dann bei 80 ° C. trocknete und folgendermaassen extrahirte: 1 kg der zerkleinerten Droge wird mit einer Lösung von 25 g Dinatriumphosphat (aufschliessendes Mittel) in 150 g Glycerin und 200 g verdünntem Spiritus (0,892) befeuchtet und eine Nacht stehen gelassen. Sodann percolirt man mit 10 kg verd. Spiritus und dampft das Percolat auf 1 kg ein. Dieses rothbraun gefärbte Präparat zeigte keinen Bodensatz und besass kräftiges Aroma. Mit Ammoniak erhitzt und dann Fehling'sche Lösung zugesetzt und gekocht, lässt das Extract neben grünlicher Fluorescenz auch Glycosereaction erkennen, was freies und gebundenes Coffeïn andeuten dürfte; für letzteres spricht der Umstand, dass die Glycosereaction ohne vorheriges Erhitzen mit Ammoniak nicht auftritt. Der Gesammtalkaloidgehalt betrug nach der Schumm'schen Methode[2]) 1,717 % das spec. Gewicht 1,0102.

Extractum Kolae fluidum. Eine Bestimmungsmethode, nach welcher der Gesammtalkaloidgehalt in kurzer Zeit ermittelt werden kann, hat O. Schumm[3]) ausgearbeitet, und hat ihr der Verf. folgende Fassung gegeben: „20 g Fluidextract wägt man in ein etwa 50 cc fassendes Kölbchen, fügt 10 g 10%ige Natronlauge hinzu, schüttelt sanft durch und lässt unter bisweiligem sanften Schwenken 5 Minuten stehen. Den Kolbeninhalt bringt man in einen etwa 100 cc fassenden Scheidetrichter, schüttelt das Kölbchen mit 20 cc Chloroform kräftig aus und benutzt das letztere zum Ausschütteln des Extractgemisches. Man schüttelt dann den Inhalt des Scheidetrichters noch zweimal mit je 20 cc Chloroform aus. Die Chloroformlösung bringt man in den zuvor gereinigten trockenen Scheidetrichter zurück und schüttelt mit 2 cc Wasser kräftig durch. Nachdem die Schichten sich gut getrennt haben, lässt man die Chloroformlösung in ein Kölbchen ab und destillirt das Chloroform bis fast zur Trockne ab. Den Rückstand löst man unter sehr gelindem Erwärmen in 20 cc Normalsalzsäure, filtrirt die Lösung nach völligem Erkalten unter sorgfältigem Nachspülen des benutzten Kölbchens und Trichters in den wieder gereinigten trockenen Scheidetrichter hinein, macht die Lösung stark ammoniakalisch und lässt unter öfterem Schütteln 15 Minuten stehen. Den Trichterinhalt schüttelt man nunmehr dreimal mit je 20 cc Chloroform aus und dampft die Lösung in einem genügend grossen gewogenen Becherglase vorsichtig zur Trockne ein. Den Rückstand trocknet man bis zur Gewichtsconstanz. Durch Multiplication der gefundenen Menge Alkaloïd mit 5 erhält man den

1) Apoth. Ztg. 1898, S. 681. 2) siehe unten.
3) Apoth. Ztg. 1898. 682.

Procentgehalt an Gesammtalkaloïd". Das letztere soll aschefrei und rein weiss erhalten werden. Aus frischen und selbst getrockneten Nüssen hergestelltes Extract enthielt am meisten Alkaloïd, während verschiedene Handelswaare weit auseinandergehende Gehaltswerthe lieferte.

Zur Prüfung der diastatischen Wirkung des Malzextractes hat Francis[1]) ein Verfahren angegeben, welches die neueren Arbeiten von Bandke, Korn[2]) und Fellerer[3]) über Darstellung und Werthbestimmung dieses Präparates in willkommener Weise ergänzt. Francis verfährt ganz ähnlich wie dies Elsner in seiner Praxis des Chemikers angiebt, wonach ein gutes Malzextract bei 55° in 10—15 Minuten mindestens sein gleiches Gewicht Stärkemehl verzuckern soll. Das Ergänzungsbuch enthält merkwürdigerweise für dieses wichtige Präparat ausser einer Angabe über den Trockenrückstand keine Prüfungsvorschrift. Francis bedient sich einer Jodjodkaliumlösung (2 g Jod, 5 g KJ in in 250 cc Wasser). Von dieser concentrirten Lösung werden vor dem Gebrauche 1,5 cc mit Wasser zu 1 l verdünnt), einer Stärkelösung 10:500 und einer bei 40° hergestellten Malzextractlösung von etwa 5%. Man erwärmt nun 100 cc der Stärkelösung im Wasserbade auf 40°, setzt eine angemessene Menge Malzextractlösung zu, erwärmt weiter auf 40° und prüft nun von Minute zu Minute, ob zwei Tropfen der Stärkelösung in 60 cc der Jodlösung noch eine Färbung hervorbringen. Ist dies nicht mehr der Fall, ist also alle Stärke verzuckert, so notirt man die hierzu nothwendig gewesene Zeit und probirt danach durch einen zweiten oder dritten Versuch aus, wieviel von dem Malzextract nothwendig ist, um die 100 cc Stärkelösung in 30 Minuten gerade zu verzuckern.

Extractum Opii. Eine erleichterte Darstellung, bei welcher der Schleimgehalt des Opiums weniger störend wirkt, wird von Morguliss[4]) vorgeschlagen: 200 Th. trocknes Opiumpulver digerire man (bei welcher Temperatur?) mit 1000 Th. Wasser und 3 Th. Weinsäure 24 Stunden lang, presse aus und digerire den Rückstand nochmals mit 500 Th. Wasser und Citronensäure (wieviel ist nicht angegeben). Die vereinigten und abgesetzten Auszüge dampfe man nach dem Filtriren bei 50° C. auf dem Dampfbade unter beständigem Rühren bis zur Pillenconsistenz ein und trockne bei 30 bis 35° völlig aus. Es soll die Extractausbeute 50% des angewendeten Opiums betragen und der Morphingehalt (20%) event. durch Milchzuckerzusatz eingestellt werden.

Extractum Opii denarcotinatum wird nach Morguliss so hergestellt, dass 1 Th. Opiumpulver mit einem Gemisch von 8 Th. Chloroform und 1 Th. Aether drei Tage digerirt, der Rückstand getrocknet und wie auf gewöhnliches Extract verarbeitet wird. Zu beachten ist, dass das Chloroform und der Aether wasserfrei sein müssen, da sonst Morphin extrahirt wird.

1) Pharm. Rev. 1898. 3. 2) dies. Ber. 1896, S. 589 und 590.
3) dies. Ber. 1897. 594. 4) Chem. Ztg. 1898, Rep. 44.

Fichtensprossenextract. Zur Darstellung werden nach Bull. gen. de Therap. Fichtensprossen mit heissem Wasser aufgegossen, die Flüssigkeit durchgeseiht und das oben aufschwimmende Oel davon getrennt; die wässerige Flüssigkeit wird eingedampft und wenn das Extract die richtige Dicke besitzt, das ätherische Oel wieder hinzugesetzt. Nach dem Aufstreichen dieses Extractes auf die Haut trocknet es rasch zu einem elastischen Ueberzuge ein, der sich später leicht mit Wasser wieder wegwaschen lässt. Um das Abfärben des frischen Ueberzuges an die Wäsche zu vermeiden, wird derselbe mit Speckstein bestäubt. Als Zusätze zum Fichtensprossenextract sind anwendbar: Ichthyol, Theer, Chrysarobin, Pyrogallol, β-Naphthol, Schwefel.

Verfälschung von Extr. Secalis cornuti mit Succus Sambuci. Italo Cepellini[1]) fand, dass Succus Sambuci, der nicht selten Extracten in betrügerischer Absicht zugesetzt werden soll, bis zu 30 % dem Extr. Secal. corn. beigemengt werden kann, ohne dass die characteristische Trimethylaminreaction beim Zusatz von Kaliumcarbonat aufhört oder die Verfälschung in der wässrigen oder alkoholischen Lösung durch den Geschmack oder Geruch festzustellen ist. Weitere Versuche liessen ihn einen Zusatz von Fliedersaft leicht auf Grund der Grünfärbung feststellen, die Ol. Terebinthinae annimmt, wenn es mit einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung des Saftes geschüttelt wird. Er stellt die Reaction folgendermaassen an: Er säuert in einem Probirglase etwa 6 cc Wasser mit 30 Tropfen Schwefelsäure an, löst 1 g des Extractes darin auf und setzt 10 cc Terpentinöl zu, verschliesst, schüttelt mehrere Male stark um und stellt bei Seite. Nach einiger Zeit schüttelt er wieder und filtrirt durch ein vorher mit Terpentinöl befeuchtetes Filter in ein anderes Probirgläschen. War das Mutterkornextract frei von Fliedersaftzusatz, so bleibt die Terpentinölschicht ungefärbt und die wässrige Lösung sieht Malagawein ähnlich. Lag die gedachte Verfälschung vor, so ist das Terpentin mehr oder weniger grüngelb gefärbt, je nach der Menge des betrügerischen Fliederbeerzusatzes und die wässrige Lösung ist heller, mehr röthlich gefärbt. Cepellini konnte auf diese Art Zusätze bis zu 10 % entdecken und zwar mit Extracten, die er selbst bereitet und die er als garantirt rein aus Drogenhandlungen bezogen hatte.

Fluidextract von Senecio Jacobaea stellt Kirkby[2]) dar, indem er 480 g des Pulvers mit 420 g Spir. dil. befeuchtet, 12 Stunden stehen lässt, dann in den Percolator packt, 420 g Spiritus darüber giebt und den Percolator, sobald er zu tropfen beginnt, auf 24 Stunden verschliesst. Man percolirt alsdann und erschöpft mit dem Percolat eine zweite Menge von 480 g Pulver, mit dem zweiten Percolat eine dritte gleiche Menge. Die ersten 480 g des dritten Percolats wurden zum Gebrauche beiseitegestellt. Im Anschluss an diese Angaben theilt Fothergill mit, dass

1) d. Pharm. Ztg. 1898. 2) Pharm. Journ. 1897, No. 1434.

er das Extract mit bestem Erfolge bei functioneller Amenorrhoe verwendet habe.

Extractum Senegae aquosum fluidum und siccum hat Kain[1]) einer sorgfältigen Untersuchung unterworfen. Er bediente sich eines flüssigen Extractes, welches zur besseren Haltbarkeit mit 10 % Glycerin und 15 % Alkohol versetzt war, und als trockenes Extract eines eingedickten, mit Milchzucker auf das Gewicht der angewendeten Wurzel ergänzten Infusum Senegae. Er fand im Extr. Senegae fluid. etwa 19 % Trockensubstanz, 1,1 % Saponine und 1,07 % Zucker. Das Extr. Senegae sicc. zeigte 6,34 % Feuchtigkeit, 1,25 % Asche, 0,55 % Aetherextract und 1,1 % Saponine.

Extractum Senegae spirituosum, nach E. Dieterich's Manual dargestellt, zeigte nach Kain folgende Werthe: Ausbeute 29 % Extract, darin 0,06 % Aetherextract, 0,43 % glycosidische Substanz nach Schulz, 0,41 % Saponine und 2,05 % Zucker.

Die Darstellung von Extractum Strychni, für welches im D. A.-B. weder ein Gehalt an Gesammtalkaloiden, noch sonst irgend welcher Anhalt für die Werthbestimmung gegeben worden ist, (die Russ. Pharm. verlangt 10—12 % Alkaloïde) geschieht nach Morguliss[2]) am besten aus selbst gepulverten, entfetteten Strychnossamen. Das Pulverisiren der Strychnossamen lässt sich nach dem Verfasser dadurch erleichtern, dass dieselben 2 bis 3 Stunden im Dampfbade auf 90—100° (in einem Siebe) erwärmt werden, wodurch sie erweichen und zerschnitten werden können und sich dann leichter zerstossen lassen. Ferner ist es, wie gesagt, nöthig, dem Pulver mit 2 Th. Petroleumäther oder Benzin das Fett zu entziehen, denn nur aus entfettetem Pulver dargestelltes Extract lässt sich völlig austrocknen und ist weit weniger hygroskopisch. Zur Extractbereitung werden 200 Th. des entfetteten Pulvers mit 400 Th. 60—70 %igem Alkohol 2 Tage bei 40° digerirt, die Auszüge filtrirt und bei 50° unter beständigem Rühren zur Pillenconsistenz eingedickt und aldann bei 30° getrocknet. Es sollen 7,2 % Extract erhalten werden, welches viel heller und weniger hygroskopisch ist, als aus nicht entfettetem Material. In dem fertigen Extracte ist der Alkaloïdgehalt zu bestimmen, und falls dieser mehr als 10 % ausmacht, ist Milchzucker zuzusetzen. E. Dieterich (Helfenberger Annalen) fand im Extr. Strychni, D. A.-B. III, 15—21,4 % Alkaloïde, ein Beweis dafür, wie nothwendig eine Einstellung mit Milchzucker ist. Ferner fand D. 2,55—3,6 % Asche und 0,46—2,83 % Feuchtigkeit.

Zur Bereitung von Extractum Strychni fluidum werden nach Morguliss 100 Th. Brechnusspulver mit 100 Th. 80 %igem Alkohol bei 25—30° digerirt, im Percolator ca. 90 Th. extrahirt und der Rückstand mit Alkohol völlig erschöpft, wozu 700 Th. nöthig sind. Dieser Auszug wird besonders bis auf 5 Th. Rückstand verdampft, alsdann in 90 %igem Alkohol gelöst. Beide Auszüge werden gemischt, auf 100 Th. ergänzt und nach 8tägigem

---

1) Pharm. Post 1898. 9. 2) Farmazeft, Chem.-Ztg. Rep. 1898 8.

Stehen filtrirt. Auch im Fluidextracte soll der Alkaloïdgehalt bestimmt werden und nach des Verf. Vorschlag 1,5 % ausmachen. Ist er grösser, so muss die entsprechende Menge 90 %iger Alkohol zugefügt werden.

Zur Prüfung von Succ. Liquiritiae pulv. verfährt Kinzey[1] wie folgt: Feuchtigkeit wird wie üblich bestimmt, ebenso die Asche in der getrockneten Substanz. Zur Bestimmung des Unlöslichen wurde 1 g Extract mit 25 cc einer Lösung von 40 cc Ammoniakflüssigkeit, 240 cc Alkohol und 720 cc Wasser während einer Stunde hin und wieder geschüttelt, worauf man die Flüssigkeit absetzen lässt, filtrirt und das Filter auswäscht. Im Filtrat wurde das Glycyrrhizin bestimmt, indem die Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert wurde, wodurch das Glycyrrhizin als dunkelbraunes Präcipitat gefällt wurde, welches beim Stehen coagulirte. Es wurde auf einem Filter gesammelt, mit essigsaurem Wasser bis zur Entfernung der Schwefelsäure ausgewaschen und bei 150° getrocknet. Die untersuchten Proben enthielten: Feuchtigkeit 5,00—9,19 %, Asche 3,70—7,82 %, Unlösliches 5,95—36,52 %, Glycyrrhizin 5,28—27,78 %.

Granulae.

Arzneimittel in Körnchenform. Fr. Gay[2]) hat neuerdings einige Vorschriften zu derartigen Präparaten angegeben bei welchen er von bereits vorräthigen Zuckerkörnchen ausgeht. Als vorbildlich führt Gay nachstehende Vorschriften an, die auch für ähnliche Arzneistoffe Giltigkeit haben. *Zuckerkörnchen mit Kola.* 5 Th. Kolaextract werden in 5 Th. verdünntem Alkohol gelöst, mit dieser Lösung werden 95 Th. gekörnter Zucker übergossen; behufs gleiichmässiger Befeuchtung wird mit einem Holzspatel gut umgerührt. Hierauf wird das Gefäss in ein Wasserbad gesetzt und bis zur Trockne weiter gerührt, zulelzt wird das Präparat, um zuhammenhängende Klümpchen zu zerkleinern, durch ein entsprechend weitmaschiges Sieb gegeben. Auf diese Weise werden die Präparate mit China, Coca, Condurango, Hamamelis, Hydrastis, Ipecacuanha hergestellt; ebenso solche mit ätherischen Oelen (bei diesen ist jedoch an Stelle des verdünnten starker Alkohol verwendet worden). *Zuckerkörnchen mit Theer.* 2,5 Th. Holztheer werden in 5 Th. Tolubalsamtinctur (zur Verbesserung des Geschmacks) gelöst und mit dieser Lösung 92 Th. gekörnter Zucker befeuchtet. Nach dem Verdunsten des Alkohols bei Wasserbadwärme — bei welchem Punkte das vorher trocken erscheinende Präparat sich durch Schmelzung des Harzes klebrig zeigt — wird das Gefäss vom Wasserbade entfernt und nachdem der Inhalt halb erkaltet ist, ein Gemisch von 2,5 Th. Veilchenwurzelpulver und 2,5 Th. Süssholzpulver hinzugemischt. Statt Veilchenwurzel- und Süssholzpulver kann man bei anderen harzige Arzneimittel

1) Amer. Journ. of Ph. 1898, No. 1.
2) Bull. de Pharm. du Sud-Est 1898. 340.

enthaltenden Präparaten, andere Pflanzenpulver, z. B. Altheewurzelpulver, Stärke zusetzen. Zur Herstellung von Zuckerkörnchen mit unlöslichen Arzneistoffen, Pflanzenpulvern, Verdauungsfermenten wird der Arzneistoff mit Zuckersirup fein verrieben. Nachstehend einige derartige Vorschriften: *Zuckerkörnchen mit Eisenoxalat.* 2,5 Th. Eisenoxalat, 10 Th. Zuckersirup, 91 Th. gekörnter Zucker. *Zuckerkörnchen mit Glycerinphosphorsaurem Kalk.* 5 Th. glycerinphosphorsaurer Kalk, 0,01 Th. Vanillin, 1 Th. verdünnter Alkohol, 10 Th. Zuckersirup, 88,5 Th. gekörnter Zucker. *Zuckerkörnchen mit Pankreatin.* 5 Th. Pankreatin, 10 Th. Zuckersirup, 0,1 Th. Citronenöl, 4 Th. Alkohol, 88,5 Th. gekörnter Zucker. Das Arzneimittel wird in dem Sirup vertheilt; dann wird der gekörnte Zucker im Wasserbade erwärmt und sobald er heiss geworden ist, das Gemisch — Gemenge von Arzneimittel und Sirup — zugesetzt, bis zur Trockne umgerührt. Falls ein Zusatz zur Verbesserung des Geschmacks oder Geruchs gemacht werden soll, wird die alkoholische Lösung des betreffenden Stoffes erst nach vollständiger Trocknung des Sirupzusatzes hinzugefügt. Ist die Menge der alkoholischen Lösung eine kleine, so kann sie gleich mit dem Sirup gemischt zugesetzt werden. Bei Verdauungsfermenten ist darauf zu achten, dass das Wasser des Wasserbades nicht wärmer als 50° ist. Um den Zuckerkörnchen einen gewissen Schutz vor Einwirkung der Luft zu ertheilen, kann man sie nach Fertigstellung in der bei den „Zuckerkörnchen mit Theer" beschriebenen Weise mit 5 Th. einer concentrirten alkoholischen Tolubalsamlösung (1 + 2) auf 100 Th. und hierauf mit 2 Th. eines Pflanzenpulvers auf 100 Th. überziehen. An der Luft sehr leicht veränderliche oder stark wasserziehende Arzneistoffe eignen sich nicht für die besprochene Arzneiform.

Olea.

Oel-Collyrien; von Pannas[1]). An Stelle der leicht verderbenden Salben und Wässer bei Augenmitteln empfiehlt P. Zubereitungen mit Oel anzuwenden. Zu diesem Zwecke werden die Oele (Oliven- oder Arachisöl) durch wiederholte Behandlung mit Alkohol von freien Fettsäuren befreit und dann bei 120° sterilisirt. Nachdem dieselben auf etwa 60° abgekühlt sind, mischt man das nöthigenfalls in Aether gelöste Arzneimittel hinzu. Alkaloïdsalze sind zwar in Oel unlöslich, dagegen lösen sich die Basen zu 1—2 %. Die Oel-Collyrien sollen sich selbst in offenen, dem Staub ausgesetzten Gefässen monatelang unverändert halten; niemals konnten in ihnen Bacterien nachgewiesen werden. In therapeutischer Beziehung entsprechen diese Oellösungen vollständig den wässerigen Lösungen.

Phosphoröl. Dass bei der Verwandtschaft des Phosphors zum Sauerstoff der Gehalt des Phosphoröles sich beim Aufbewahren in nur theilweise gefüllten Gefässen, sowie bei häufigem Oeffnen

1) Apoth. Ztg. 1898.

derselben, vermindern muss, unterliegt keinem Zweifel. Schon früher hatte Seyda[1]) eine Methode ausgearbeitet, um Phosphor im Oele zu bestimmen, doch gelangt hierbei ausser dem elementaren Phosphor auch der gebundene mit zur Wägung. In Folge dessen führte H. Ekroos[2]) verschiedene Versuche aus, welche nur den elementaren Phosphorgehalt zu bestimmen bezweckten. Zur Auflösung gelangte durchsichtiger, von der rothen Modification befreiter Phosphor. Vermittelst Jod oder Brom den Phosphor in Pentahalogenverbindungen überzuführen, diese alsdann durch Wasser in Phosphorsäure und Halogenwasserstoff zu verwandeln und hierauf die Phosphorsäure als Ammoniummagnesiumphosphat abzuscheiden und als Magnesiumpyrophosphat zu wägen, führte zu keinem günstigen Ergebnisse, da nach diesem Verfahren nicht einmal die Hälfte der angewendetem Phosphormenge wieder gefunden wurde. Noch weniger Phosphor wurde ermittelt beim Ausfällen desselben mit Silbernitrat und Oxydiren des Phosphorsilbers durch Salpetersäure. Weil es nach diesen negativen Versuchen wahrscheinlich ist, dass selbst bei frisch bereitetem Phosphoröle ein beträchtlicher Theil des Phosphors in eine Verbindungsform übergegangen sein muss, die sich der Einwirkung der betreffenden Agentien entzieht, so bediente sich Verfasser noch der Bestimmungsmethode von Dussart und Blondlot und derjenigen von Mitscherlich. Jedoch auch bei diesen Versuchen wurde noch nicht die Hälfte der zu erwartenden Phosphormenge wiedergefunden, sicher ein Beweis, dass ein Theil Phosphor beim Auflösen in Oel in eine verhältnismässig widerstandsfähige Verbindung eingeht. Welcher Art diese Verbindung ist, blieb vorläufig noch unaufgeklärt. Beim Behandeln des Oeles mit einem Halogen etc. und Verpuffen des restirenden Oeles mit Salpeter und Soda in einem Eisentiegel erhielt man zusammen nur 88,6 % Phosphor. Die Differenz musste theils dadurch entstanden sein, dass sich einmal bei der Oxydation mit Salpetersäure trotz Anwendung eines langen Steigrohres Phosphor verflüchtigte, und dass auch bei der Verpuffung kleine Verluste eintraten. Nach alledem enthält das Oleum phosphoratum nur einen gewissen Theil des aufgelösten Phosphors in elementarer Form, während die Menge des gebundenen Phosphors mit der Dauer der Aufbewahrung ansteigt. Es ist wahrscheinlich, dass der Phosphor in Verbindung mit den Fettsäuren tritt. Das Vorräthighalten von Phosphoröl muss auf Grund vorstehender Versuche für unzulässig erklärt werden.

Zur schnellen Lösung von Jod in Oelen empfiehlt A. Schmitt[3]) folgendermaassen zu verfahren. 1 g Jod und 0,25 g Natrium jodatum reibt man solange mit 1—2 Tropfen Glycerin, bis eine vollständige Lösung des Jods eingetreten ist. Alsdann fügt man das Oel, z. B. Leberthran, in gewünschter Menge hinzu. Die

1) Die Ber. 1897, 596. 2) Arch d. Pharm. 1898, S. 627.
3) L'union pharm. 1898, S. 99.

ganze Arbeit nimmt nur einige Minuten in Anspruch, die Lösung des Jods ist eine vollständige.

Ueber die *Darstellung von Jodeisenleberthran* sagt v. Renesse[1]): Zur Darstellung von z. B. 100 g 0,2 %igem Jodeisenleberthran sind zunächst 2,0 FeJ_2 erforderlich. 0,6 g Eisenpulver werden in einem Porzellanschälchen mit 2,0 g Aqu. dest. und darauf allmählich mit 1,64 g Jod versetzt. Sobald die Bildung des FeJ_2 vollendet ist, dampft man auf dem Wasserbade unter anhaltendem Umrühren zur Trockne, verreibt den schwärzlichen Rückstand, der also noch überschüssiges Fe, welches dem Bestande der Jodeisenverbindung sehr günstig ist, enthält, sehr fein, giebt ihn in ein trockenes Glas und fügt 98 g Leberthran hinzu. Nach 24stündiger Maceration (Erwärmen muss vermieden werden, weil sonst bekanntlich der Leberthran einen höchst unangenehmen Geruch nnd Geschmack annimmt) und öfterem Umschütteln ist das Jodeisen unter theilweiser Zersetzung in Lösung gegangen. Nach dem Absetzenlassen des Eisenpulvers filtrirt man diese 100 g 2 %igen Jodeisenleberthrans und ergänzt das Filtrat mit Leberthran auf 1000 g, wodurch man einen Jodeisenleberthran von 0,2 % und schön hellrothbrauner Farbe erhält.

Ol. Jecoris Aselli cum Ferro benzoico. C. de Groot[2]) fand, dass sich langsam getrocknetes Ferrum benzoicum in Leberthran schlecht löst. Zur Vermeidung dieses Uebelstandes fällte er Eisenchlorid mit Natriumbenzoat, wusch den Niederschlag mit kaltem Wasser aus, saugte die Flüssigkeit ab und vermischte den Rückstand mit soviel wasserfreien Natriumsulfats, dass ein feines Pulver erhalten wird. Wird dieses Pulver nun mit Thran unter Erwärmen auf 30—32° anhaltend geschüttelt, so nimmt der Thran das Eisensalz auf und es kann die klare Flüssigkeit nach einigem Stehen abgegossen werden. Das so erhaltene Präparat ist in der Regel heller als das käufliche des Handels.

Pastilli. Tablettae.

Ueber Arzneitabletten; H. Salzmann[3]). (Vortrag, gehalten in der Sitzung des Vereins der Apotheker Berlins am 15. Nov. 1898, unter Vorführung der Maschinen im Gebrauch.)

Die Zersetzlichkeit von Kalomelpastillen und die Unzweckmässigkeit dieser Arzneiform für Quecksilberchlorür brachte Baroni[4]) in Erinnerung, indem er auf die reducirende Wirkung der zur Pastillenbildung nothwendigen Ingredienzien (Zucker u. s. w.) und die hierdurch bedingte Gefahr der Bildung von Sublimat hinwies.

Ricinusöl-Pralinées. J. J. Hofman[5]) in Haag untersuchte aus Deutschland stammende Ricinusöl-Pralinées, welche nach der Etikette 5 g Ricinusöl enthalten sollten. Die äussere Chokoladen-

1) Apoth.-Ztg. 1898, 14. 2) Pharm. Weekbl.
3) Apoth.-Ztg. 1898, S. 807. 4) L'Orosi 1897, 297.
5) Pharm. Weekbl. 1898, No. 2.

hülle enthielt kein Ricinusöl an Stelle von Cacaobutter, wie er vermuthet hatte; der Kern der Pralinées bestand aus Zuckerpulver, Dextrin und Ricinusöl, und zwar konnten durch Aether 1,5 g Ricinusöl ausgezogen werden. Hofman spricht den Verdacht aus, diese 1,5 g Ricinusöl könnten, um die Wirkung von 5 g Ricinusöl zu haben, mit kleinen Mengen Crotonöl vermischt worden sein (?). Beweise dafür bringt derselbe jedoch nicht bei!

Pilulae.

Massa Valleti. Henry K. Thompson[1]) empfiehlt folgende Untersuchungsmethode, um den Gehalt an Ferrocarbonat, das Wesentliche des beliebten Präparats, festzustellen. 1,1573 g des Präparats werden mit destillirtem Wasser angerührt und auf einem Filter so lange ausgewaschen, bis alles Lösliche durchgelaufen ist. Der Filterrest und das Filter werden dann im Becherglase mit etwas Wasser behandelt und Schwefelsäure bis zur sauren Reaction zugesetzt. Es wird dann wiederum filtrirt und so lange mit destillirtem Wasser nachgewaschen, bis mit Kaliumferricyanid keine Eisenreaction eintritt. Das Filtrat wird dann mit $^1/_{10}$-Normal-Permanganat titrirt, bis eine ständige rothe Färbung entsteht. Jeder verbrauchte Cubikcentimeter zeigt 1 % Ferrocarbonat in der Probe an. Wie verschieden der Gehalt des käuflichen Präparats ist, zeigen folgende Ergebnisse. Thompson fand in vier Proben 28,9 — 37,73 — 49,18 — 33,08 % Carbonat.

Einen neuen Pillenzähler hat Apotheker H. Dürigen in Adorf i. V. construirt. Derselbe besteht im Wesentlichen aus einer oben offenen Metalltrommel, in welche die Pillen in beliebiger Menge eingeschüttet werden, dessen Boden eine mit 10 Löchern versehene drehbare Scheibe bildet. Unter dieser Scheibe befindet sich wieder ein Blechboden, der nur ein Loch enthält, sodass die beim Drehen der Scheibe von den Löchern aufgenommenen Pillen erst dann in die untergestellte Schachtel fallen können, wenn die Drehung bis zu der bezeichneten offenen Stelle geführt worden ist. Der Apparat ist nun so eingerichtet, dass bei jeder Umdrehung der mit einer Kurbel versehenen Scheibe 10 Pillen in das Aufnahmegefäss entleert werden, in 15 Sekunden etwa 100 Pillen.

Jodkaliumpillen stellt man nach M. de Tolédo[2]) am besten mit Honig und Magnesia usta dar. Man mischt das fein gepulverte Kal. jodatum mit dem gleichen Gewichte an Magnesia, stösst mit Honig an und rollt schliesslich mit Magnesia usta aus. Auch zum Konspergiren wird letztere empfohlen.

Der Darreichung von Kreosot, Guajacol, Oleum Terebinthinae u. s. w. in Pillenform empfahl neuerdings Dante Agosti[3]), darauf aufmerksam machend, dass, wie häufig beobachtet wird, die betreffenden Körper in Kapselform gereicht, üble Neben-

1) Americ. Journ. of Pharm. 1898, S. 343. 2) L'union Pharm. 1898, 8.
3) Bolletin. chimico-farmaceutico 1898, S. 421.

wirkungen auftreten lassen. Während nach älteren Methoden die Körper mit Magnesium carbonicum, Cera alba, Benzoë, Resina Pini, dicker Gelatinelösung und dergl. verdickt und dann mit Radix Althaeae pulv. angestossen wurden, räth der Verf., einfach gleiche Theile des Arzneistoffes und Wasser zu verreiben und die entstandene emulsionähnliche Flüssigkeit mit einer genügenden Menge Radix Liquiritiae pulv. anzustossen.

Das Ueberziehen von Pillen mit Zucker oder Cacao geschieht, wenn es sich nur um kleinere Mengen handelt, nach dem Amer. Drugg. zweckmässig auf folgende Weise. Man befeuchtet die scharf getrockneten Pillen mit einer etwa 33 %igen Lösung von Glycerin in absolutem Alkohol und rollt sie dann in einer Mischung aus 4 Th. Zucker, 2 Th. Traganth und 1 Th. Stärke. Nach dem Absieben des überflüssig anhaftenden Pulvers werden die Pillen nochmals befeuchtet, wiederum in der Zuckermischung gerollt und schliesslich mit einer Mischung von Glycerin und Aether (1 : 2) befeuchtet. Nun rollt man sie in Talk und Calciumcarbonat zu gleichen Theilen, bis sie glatt und blank sind. Zur Herstellung eines Cacaoüberzuges mischt man 2 Th. entölten Cacao, 2 Th. Zucker und 1 Th. Traganth, rollt die befeuchteten Pillen darin und überzieht sie schliesslich mit einer dünnen Schicht Cacaobutter. Glänzend erhält man die Pillen, wenn man sie in einem gelinde erwärmten Gefässe mit wenig gepulvertem Cetaceum rotirt.

Sapones.

Die Prüfung von Sapo kalinus lässt sich nach A. Sieker [1]) auf folgende Weise leicht ausführen: Die in Wasser unlöslichen Fettsäuren bestimmt man durch Lösen der Seife in Wasser, Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und eines gewogenen Stückes gelben Wachses, Erwärmen, Waschen des Niederschlages, Trocknen und Wägen. Das gefundene Gewicht minus der angewendeten Menge von Wachs giebt den Ueberschuss an fetten Säuren an. Das überschüssige Alkali ermittelt man durch Lösen der Seife in Alkohol, Zusatz von wenig Normalsalzsäure, Kochen zur Vertreibung der Kohlensäure und Titration der kalten Lösung mit Normalkalilauge und Phenolphtaleïn. Die Menge der zur Neutralisation des Alkalis nothwendig gewesenen Salzsäure ist dann auf KOH umzurechnen. Der Gehalt an Glycerin wurde in der filtrirten Mutterlauge und den Waschwässern von der Fettsäurebestimmung bestimmt. Man macht einen bestimmten Theil derselben mit KOH alkalisch, fügt genügend Kaliumpermanganat hinzu, erhitzt zum Kochen, zersetzt das überschüssige Permanganat durch schweflige Säure, filtrirt und säuert das Filtrat mit Essigsäure an. Dann fällt man die gebildete Oxalsäure als Calciumoxalat, wäscht gut aus, löst in Schwefelsäure und titrirt mit $^1/_{10}$-Normal-Permanganat. Die gefundene Menge Oxalsäure ist auf Glycerin umzurechnen.

1) Pharm. Review 1898, 1.

Chloride wurden in der Mutterlauge von der Fettsäurebestimmung mit Silbernitrat bestimmt. Sulfate bezw. Schwefelsäure fand Sieker durch Ausfällen der Fettsäuren mit Salzsäure und Behandlung der Mutterlauge mit Chlorbaryum. In einem probehaltigen Sapo kalinus D. A.-B. wurden folgende Mengen gefunden: Fettsäuren (einschl. Harze) unlöslich in Wasser 41,5 %, überschüssiges Alkali 0,25 %, Salzsäure 0,673 %, Schwefelsäure 2,46 %, Glycerin 3,97 %, Natrium nur in Spuren. Uebrigens macht Sieker auch darauf aufmerksam, dass der Zusatz von Alkohol die Verseifung zwar beschleunigt, zum Gelingen der Operation aber durchaus unnöthig ist.

Ueber medicinische Seifen. Vortrag von Stephan in der December-Sitzung des Vereins der Apotheker Berlins. Die im Handel befindlichen medicinischen Stückseifen werden im allgemeinen wegen ihrer vielen Mängel und höchst unzuverlässigen Wirkung von den Aerzten als eine veraltete Arzneiform betrachtet, und aus diesem Grunde wird die Seifentherapie verhältnissmässig wenig angewandt. Diese Mängel resultiren jedoch nicht nur aus der unzweckmässigen Arzneiform, zum grossen Theil werden dieselben durch die Bereitungsweise bedingt. Man unterscheidet in der Seifentechnik 1. kalt gerührte medicinische Seifen und 2. pilirte Seifen. Zur Bereitung der ersteren wird Cocosöl mit 10—15 % Talg versetzt, auf 25° erwärmt und darauf mit den Medicamenten in Substanz oder Lösung innig gemischt. Dieser Mischung wird die entsprechende Menge Kalilauge von 40° zugefügt, gut verrührt und in eiserne resp. hölzerne Kästen gegossen. Hier findet die eigentliche Verseifungsreaction statt, die Mischung erwärmt sich dabei auf ca. 70° und verseift sich nach und nach. Am nächsten Tage wird dann der Seifenblock herausgehoben und wie bekannt mittelst Draht in Riegel und Stücke zerschnitten. Die zweite Bereitungsart besteht in dem Pilirverfahren. Eine gute neutrale Grundseife wird gehobelt, die Späne werden in die Pilirmaschine gebracht und dort fein gemahlen. Diese Maschine ist ähnlich den Farbmühlen eingerichtet. Die durch die Granitwalzen durchgepresste Seife wird durch an den Walzen angebrachte kammartige Messer in Bänder zerschnitten. Nachdem die Seife, welche einmal die Walzen passirt hat, mit den Medicamenten resp. ihren Lösungen gemischt ist, lässt man sie noch 5—6 mal die Walzen passiren, wodurch eine vollkommene Mischung der Medicamente mit Seife herbeigeführt wird. Sodann wird diese Seife auf einen grossen Trichter gebracht, welcher die Seife in die sogen. Pileteuse befördert. Diese Maschine besteht aus einer in einem Cylinder befindlichen Schnecke, welche mit maschinellem Kraftbetrieb in Drehung versetzt wird. Die Züge der Schnecke verjüngen sich nach vorn immer mehr und laufen schliesslich in einen Canal von riegelartiger Form aus. Während der Schneckencylinder wegen der beim Pressen entstehenden hohen Temperatur mit einer Kühlvorrichtung umgeben ist, umschliesst eine Wärmvorrichtung den Riegelcanal. Die von den Zügen aufgenommene

und von denselben mehr und mehr zusammengepresste Seife verlässt die Pileteuse in Form des Riegels. Letztere werden zerschnitten und die einzelnen Stücke mittelst Balanciers in die gewünschte Form gepresst resp. auch im Balancier mit Aufdruck versehen. Die pilirte Seife unterscheidet sich von der nach dem ersten Verfahren hergestellten durch ein höheres spec. Gewicht, so wie dadurch, dass der Querschnitt vollkommen frei ist von Luftlücken. Die Vertheilung der Medicamente ist eine so feine, dass Schwefelkörnchen auch nicht mit der Lupe zu erkennen sind, während bei der kalt gerührten Seife der Schwefel noch als Pünktchen bemerkbar ist. Da die Methode der kalt gerührten Seifen eine gute Beschaffenheit und Dosirung der Medicamente durchaus nicht garantirt (Schwefel ist oxydirt zu Säure, Sublimat reducirt, Carbolsäure etc. verflüchtigt), so dürfte eigentlich nur die Pilirmethode zur fabrikmässigen Bereitung der medicinischen Seifen angewandt werden und der Apotheker wird gut thun, nur pilirte Seifen in seiner Officin zu führen. Obwohl nun eine medicinische Stückseife allen Anforderungen in Bezug auf Dosirung und unzersetzte Form der Medicamente entsprechen kann, so bietet sie jedoch nicht die Garantie, dass sie ihre guten Eigenschaften während der Anwendung behält, da die vom Waschwasser benetzte Seife den zersetzenden physikalischen Einflüssen im hohen Maasse unterliegt, als auch ein Verflüchtigen der flüchtigen Medicamente stattfindet. Aus diesem Grunde dürfte eine flüssige resp. weiche Seife in Flasche oder Tube aufbewahrt eine bessere Seifengrundlage zur Aufnahme der Medicamente bieten, und besonders geeignet würde wohl die Crèmeseife als Ersatz für Stückseife sein. Ein geeignetes Verfahren zur Darstellung der Crèmeseife ist folgendes: Gleiche Theile Cocosöl- und Fett werden mit 10 % Glycerin und Lanolin versetzt und zur Sterilisation bis auf 120° erwärmt; darauf 1 Theil Kalilauge (40°) zugefügt und am besten in der Salbenmühle ohne Unterbrechung bis zur vollständigen Verseifung gerührt. Da die letzten Spuren Alkali nicht mehr verseifend wirken, so ist es nöthig, die Crèmeseife am nächsten Tage mit Fettsäure zu neutralisiren. Am geeignetsten zur Aufnahme dieser Seife ist die Tube (deren Innenwandung allerdings mit einem Lacküberzug bedeckt sein muss) da sie am besten die Haltbarkeit garantirt, bei Anwendung die grösste Sauberkeit ermöglicht und man die Seife, was besonders für die desinficirenden vom grossen Wert ist, stets bei sich tragen kann. Zur *Bestimmung des Schwefelgehaltes* empfiehlt Verf. folgende Methode: 5—10 g Seife werden mit 2 Theilen Soda und 1 Theil Salpeter geschmolzen. Die auf dem Dampfbade vom Wasser befreite Schmelze wird mit zunehmender Temperatur und schliesslich unter dem Gebläse erhitzt. Die Schmelze wird in Wasser aufgenommen und der zu H_2SO_4 oxydirte Schwefel als Baryumsulfat bestimmt. Zur *Feststellung des Phenolgehaltes* werden 10 g Seife in verdünntem Alkohol gelöst, das Filtrat wird mit H_2SO_4 angesäuert, worauf die ausgeschiedenen Fettsäuren abfiltrirt werden.

Im Filtrat wird dann das Phenol nach der bekannten Methode als Tribromphenol bestimmt. Zur *Bestimmung des Sublimats* werden 10 g Seife in verdünntem Alkohol gelöst und etwa vorhandenes metallisches Quecksilber resp. Oxyd oder Oxydul desselben abfiltrirt. Das Filtrat wird nach der schon angegebenen Methode von den Fettsäuren befreit und das Sublimat als HgS bestimmt.

Zur Selbstherstellung medicinischer Seifen sind nach Schneider[1]) die Vorschriften von E. Dieterich in der 7. Auflage von dessen Neuem pharmaceutischen Manual, welche auf der Bereitung sogenannter „kalt gerührter Seifen" beruhen, zu empfehlen. E. Dieterich erwähnte auf dem Wiener Congress, dass man bei der Bereitung von Seifen durch Kochen ein gut schäumendes Product dadurch erzielt, dass man eine zur Verseifung nicht völlig reichende Menge Lauge verwendet und den Rest nach der Verseifung durch Zusatz einer äquivalenten Menge Sodalösung ersetzt. Für solche Fälle, in denen man bei dieser Bereitung auf nassem Wege eine Zersetzung befürchtet, z. B. bei Salicylsäureseife, indem die Salicylsäure die Seife zersetzen würde, so dass sich Alkalisalicylat bildet, während daneben freie Fettsäure auftritt u. s. w., empfiehlt Schneider ein der Bereitung der „pilirten" Seifen im Grossbetrieb nachgeahmtes Verfahren in folgender Weise: Man nimmt venetianische Seife, schneidet die durch Austrocknen härter gewordenen Randschichten ab und zerreibt den inneren Theil auf einem Reibeisen. Andererseits nimmt man ebenso viel gepulverte medicinische Seife (je nach dem grösseren oder geringeren Wassergehalt der venetianischen Seife ist dieses Verhältniss entsprechend abzuändern). Der Arzneistoff wird, wenn er pulverförmig ist, mit dem Seifenpulver, wenn er breiförmig oder flüssig ist, mit der geraspelten venetianischen Seife vorher gemischt. (E. Dieterich erwähnt einen bei den Handelsproducten üblichen Zusatz von Specksteinpulver, welches nach dem Gebrauch der Seife eine angenehme Glätte der Haut zurücklässt.) Durch Kneten im Porzellanmörser wird die Seife gleichmässig gemischt und dann in eine mit Stanniol ausgelegte Blech- oder Holzform, im Nothfall in eine solche Pappform, z. B. Pappschachtel oder Schiebekästchen gebracht und mit dem Pistill festgestampft. Die aus der Form genommene medicinische Seife wird in dünnes Pergamentpapier, Paraffinpapier oder Stanniol gewickelt.

Zur Prüfung der medicinischen Seifen auf ihren Gehalt an Arzneistoffen äusserte sich A. Schneider[2]) auf dem Congress für angewandte Chemie in Wien etwa dahin: Zunächst ist zu prüfen, ob der zugesetzte Arzneistoff gleichmässig vertheilt und in feinster Form vorhanden ist, was durch Betrachtung einer frischen Schnittfläche mit der Lupe und durch Betupfen der Schnittfläche mit entsprechenden Reagentien geschieht. Für die quantitative Bestimmung der zugesetzten Arzneistoffe sind je nach der Natur der ersteren verschiedene Wege einzuschlagen; erforder-

---

1) Pharm. Centralh. 1898, 33. 2) ebenda.

lich ist in allen Fällen die Beseitigung der Seife selbst. Die isolirten Arzneistoffe sind nach der Wägung auf Identität und Reinheit zu prüfen. Für die quantitative Bestimmung der Arzneistoffe schlägt Schneider folgende Methoden vor: 1. Unlösliche Stoffe (Zinkoxyd, Schwefel, Marmor, Bimstein, Speckstein, Sand, Sägespäne). 5 g Seife werden in 50 cc Wasser und 50 cc Alkohol in der Wärme gelöst, abfiltrirt und der unlösliche Rückstand gewaschen, getrocknet und gewogen. Bei der Prüfung des Rückstandes ist auch das Microskop heranzuziehen, um z. B. nachzuweisen, ob der Schwefel im sublimirten oder gefällten Zustande vorhanden ist. Ist der Schwefel in Form von Schwefelleber der Seife zugesetzt, so werden 5 g der Seife unter Zusatz von Aetzkali (um das vorhandene Mehrfach-Schwefelalkali in Einfach-Schwefelalkali überzuführen) in 50 cc Wasser und 50 cc Alkohol gelöst, mit Wasser auf 400 cc verdünnt, durch Zusatz von Calciumchlorid oder Magnesiumsulfat im Ueberschuss die Seife ausgefällt und auf 500 cc verdünnt. Mit einem kleinen bezw. sehr kleinen Antheile des Filtrates wird mittelst Bleiacetat und Essigsäure bezw. mittelst Nitroprussidkalium das Schwefelalkali colorimetrisch bestimmt. 2. Flüchtige Stoffe. 5 g der Seife werden in 100 cc Wasser gelöst, durch Zusatz eines Ueberschusses von Calciumchlorid oder Magnesiumsulfat die Seife ausgefällt und nun im Wasserdampfstrom destillirt. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt, nach dessen Verdunstung die gelösten Stoffe, wie Kampher, Thymol, Naphthol, Phenol, Salicylsäure zurückbleiben. Letztere beiden lassen sich auch im Destillat direct mittelst Eisenchlorid colorimetrisch bestimmen. 3. In Alkohol lösliche Stoffe. 5 g der Seife werden in 50 cc Alkohol gelöst, durch Zusatz einer concentrirten Lösung von Calciumchlorid die Seife ausgefällt, abfiltrirt, mit Alkohol ausgewaschen und das Filtrat abdestillirt. Zurück bleiben Stoffe wie Tannin, Pyrogallussäure, Resorcin u. s. w., ferner Theer, Ichthyol, Perubalsam, soweit nicht bei letzteren gewisse flüchtige Antheile mit den Alkoholdämpfen verloren gegangen sind. 4. In Wasser lösliche Stoffe. 5 g der Seife werden in 500 cc Wasser gelöst, die Seife durch Calciumchlorid ausgefällt und das Filtrat weiter geprüft: auf Phenol mittelst Bromwasser; auf Salicylsäure (auch Phenol) mittelst Eisenchlorid colorimetrisch; Resorcin (auch Salicylsäure) kann durch Aether ausgeschüttelt werden; Quecksilberchlorid kann nach den für Verbandstoffe üblichen Methoden bestimmt werden. Für Kresolseifen und Creoline empfiehlt sich Lösen der Kresolseife in Wasser, Fällen der Seife mit Aetzkalkpulver, Erhitzen des Filtrates mit Salpetersäure, Zusatz von Ammoniak und colorimetrische Vergleichung. 5. Chrysophansäure und solche enthaltende Drogen (Chrysarobin, Rhabarber). 5 g der Seife werden unter Zusatz von 10 cc Ammoniak wie nach Methode 4 behandelt. Das Filtrat dient direct zur colorimetrischen Vergleichung. 6. Metallisches Quecksilber. Die Seife wird in wenig Wasser gelöst und diese Lösung mit Salzsäure und Benzin geschüttelt; die weitere Be-

handlung ist die gleiche wie bei der Gehaltsprüfung der grauen Quecksilbersalbe. 7. Zur Glycerinbestimmung ist ähnlich wie bei der Wein- und Bieranalyse zu verfahren. Die Lösung der Seife wird mit Magnesiumsulfat gefällt, das Filtrat vorsichtig mit Sand verdunstet und der Rückstand mit Alkoholäther aufgenommen. (Es ist hierbei nach Anrathen von E. Dieterich auf Ersatz des Glycerins durch Zucker zu achten.) 8. Lanolin oder andere Cholesterinester, welche behufs sog. Ueberfettung zugesetzt werden. Eine concentrirte Lösung der Seife wird vorsichtig mehrmals mit Benzin behandelt (nicht geschüttelt); das abgehobene Benzin hinterlässt die Cholesterinester beim Verdunsten. Die Nothwendigkeit der Prüfung medicinischer Seifen ergiebt sich auch aus einer Veröffentlichung von Aufrecht [1]) über diesen Gegenstand.

Sapo Hydrargyri cinereus, Quecksilbersalbenseife, nennt Unna [2]) eine aus Kalilauge und Schweinefett dargestellte, mit 5 % Adeps benzoatus überfettete Seife, welcher $^1/_3$ ihres Gewichtes an Quecksilber zugefügt wurde. Diese übrigens nicht neue Form der Quecksilbermedication empfiehlt Unna zum Gebrauche bei Schmierkuren an Stelle des Ungt. Hydrarg. ciner. Die Seife lässt sich natürlich auch mit ähnlichen Zubereitungen leicht mischen bezw. verdünnen, z. B. mit Pasta Zinci, Ungt. Zinci u. s. w.

Muscatbutter-Seife. Nach dem „Chem. and Drugg." erwärmt man auf dem Wasserbade 50 Th. Muscatbutter und 30 Th. Natronlauge (1,33) mit 10 Th. Wasser, scheidet nach vollendeter Verseifung mittelst heisser Natriumchloridlösung (15 = 45) die Seife ab und wäscht sie gut mit Wasser aus. Eine Lösung von 12 Th. dieser Seife in 87 Th. Spiritus, der man noch 3 Th. Macisöl zufügt, wird als Linimentum Myristicae saponatum bezeichnet.

Sirupi.

Sirupi. Ein Abwaschen der Drogen vor dem Ansetzen der Auszüge hält M. Holz [3]) für durchaus erforderlich, weil dadurch eine Menge von Keimen, die der Haltbarkeit der Sirupe nachtheilig werden können, entfernt werden. Das Ergänzen der Sirupe habe mit siedendem oder sterilem Wasser zu geschehen.

Nachweis von Penicillium glaucum in verschiedenen Sirupen; von L. Krauss [4]).

Sirupus Aurantii corticis von feinem Geruch und Geschmack stellt Williams [5]) nach folgender Vorschrift dar: Man verreibt 100 g Bimstein zu einem groben Pulver, fügt 50 g frische Orangenschale hinzu und verreibt so lange, bis ein gleichmässiges gelbes Pulver entstanden ist. Dieses füllt man in einen kleinen Percolator und percolirt mit warmem Alkohol bis 100 cc Percolat abgelaufen sind. Dieses Filtrat füllt man in eine Flasche welche 50 g Calciumphosphat und 250 g Zucker enthält und giebt unter

1) Pharm. Ztg. 1898, No. 65. 2) Monatsheft f. pr. Derm. 1898, 98.
3) Apoth.-Ztg. 1898, 367. 4) Pharm. Centralh. 1898.
5) Amer. Drugg.

stetem kräftigem Schütteln nach und nach 300 g Wasser hinzu. Dann filtrirt man das Ganze durch ein feuchtes, doppeltes Filter, fügt noch 550 g Zucker hinzu, colirt nach vollständiger Lösung des Zuckers und ergänzt die Colatur mit Wasser auf 1 l.

Sirupus Ferri jodati. K. Wolf[1]) empfiehlt, man soll den Sirup in kleinen Flaschen bis an den Hals abfüllen und vor dem Verschliessen etwas Mandelöl aufschichten, um unbegrenzte Haltbarkeit zu erzielen; das Oel soll vor der Dispensation des Sirups mit Watte abgesogen werden. (Als Schutzdecke gegen Luft- und Bacterieneinwirkung hat man schon seit längerer Zeit Paraffin. liquid. empfohlen. Auch eine Decke von Paraffin. solid. dürfte zu erwägen sein; vor dem Gebrauche des Sirups stösst man zwei Löcher in die Decke. Behufs erneuter Deckenbildung braucht man das Sirupsgefäss nur in nahezu kochendes Wasser zu stellen, bis das Paraffin geschmolzen ist[1]). (Schriftltg. der Pharm. Centralh.)

Species.

Für die Darstellung der *Species laxantes* hält Langkopf es für practischer, die eine Hälfte der Sennesblätter mit der Lösung des Kaliumtartrats, die andere Hälfte mit der Lösung der Weinsäure zu durchtränken[2]).

Spiritus.

Spiritus Aetheris nitrosi. Eine Nachprüfung und kritische Beleuchtung hat die Dietze'sche Nitritbestimmung[3]) durch F. Keppler[4]) erfahren. Derselbe weist darauf hin, dass ausser salpetriger Säure auch etwa gebildeter Aldehyd und verschiedene andere organische Verbindungen (z. B. kann auch Blausäure neben Aethylnitrit auftreten) reducirend auf das Kaliumchlorat einwirken können, dass ferner bei der Reduction des letzteren zu Kaliumchlorid niedere Oxydationsstufen des Chlors (Chlortrioxyd, chlorige Säure etc.) entstehen. Die Salpetersäure muss, entgegen der Behauptung Beuttners, der Mischung aus Spirit. Aether. nitros. und Kaliumchloratlösung von vornherein zugesetzt werden und nicht erst kurz vor dem Titriren, weil die Oxydation des Aethylnitrites durch das Kaliumchlorat nur in Gegenwart der Salpetersäure zu einer vollständigen wird. Bei der Titration des Kaliumchlorides nach Volhard wirken die bereits erwähnten niederen Sauerstoffverbindungen des Chlors zersetzend auf die Rhodanlösung, was eine genaue Feststellung des Titrationsendpunktes unmöglich macht; man wird ein geringes Mehr Rhodanlösung verbrauchen. Immerhin giebt die Dietze'sche Aethylnitritbestimmung, wie Keppler sagt, gute Anhaltspunkte über den Gehalt eines Spirit. Aether. nitros. an Nitrit. Eine Probe des letzteren ergab z. B., mit Hilfe des Nitrometers geprüft, 1,56 g Aethylnitrit in 100 cc, nach Dietze 1,41 g.

---

1) Pharm. Post 1898. 2) Pharm. Ztg. 1898. 3) Vergl. dies. Ber. 1897, 367. 4) Südd. Apoth.-Ztg. 1898, 484.

Ueber Campherbestimmung in Spirit. camphoratus. Von Fr. A. Boddin[1]).

Spiritus Cochleariae, wie er nach dem D. A.-B. dargestellt wird, kann nach Gadamer[2]) schon desshalb nicht die Gesammtmenge des im Löffelkraut vorhandenen oder gebildeten Oeles enthalten, weil der sofortige Zusatz von Alkohol zu dem gequetschten Kraut die Wirkung des Myrosins stark beeinträchtigt. Es zeigte sich auch thatsächlich, dass die im Handel befindlichen Sorten sehr minderwerthiger Art sind. Bei der Behandlung von 100 bis 150 g des Spiritus mit Ammoniak müsste man doch eine Menge Butylthioharnstoff erhalten, die zur Ermittlung des Schmelzpunktes mehr als ausreichend ist. Es fand sich unter zahlreichen Spiritusmustern aber auch nicht eins, welches Krystalle ausschied. Ein Cochleariaspiritus enthielt sogar an Stelle des Butylsenföles das gewöhnliche Allylsenföl. Es würde sich desshalb empfehlen, den Spiritus Cochleariae durch Mischen von Oel und Spiritus darzustellen und für denselben eine Identitäts- und Gehaltsbestimmung vorzuschreiben. Die Identität wäre leicht durch Bestimmung des Schmelzpunktes des durch NH_3 gebildeten Niederschlages von Thioharnstoff zu ermitteln. Die Menge des vorhandenen Oeles liesse sich in folgender Weise bestimmen: 5 g Löffelkrautspiritus werden in einem 50 cc-Kolben mit 25 cc $^1/_{10}$-Normalsilbernitratlösung und 5 cc Ammoniakflüssigkeit gut verschlossen 24 Stunden stehen gelassen. Es werde zur Marke aufgefüllt und 25 cc der klaren Flüssigkeit nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mit Rhodanammonium (Eisenalaun als Indicator) bis zur bleibenden Rothfärbung titrirt. Es sollen nicht mehr als 2,4 cc Rhodanlösung dazu verbraucht werden. (5 g Spiritus würden 20,2 cc $AgNO_3$ in Ag_2S überführen.)

Spiritus saponatus. Bei der Darstellung von Spirit. saponat. giebt O. Langkopf[3]) dem Verseifen auf kaltem Wege den Vorzug: 60,0 Ol. olivar., 70,0 Liq. Kal. caustici, 100,0 Spiritus lässt man unter häufigem Umschütteln so lange stehen (2—3 Tage), bis die Verseifung vollständig ist. Alsdann fügt man hinzu 200,0 Spiritus, 170,0 Aq. dest. Da der Spir. saponat. etwas unverseiftes Oel enthält, ist zu seiner Charakteristik anzugeben: Klare, gelbe, rothes Lakmuspapier bläuende und Phenolphtaleïnlösung nicht verändernde Flüssigkeit usw.

Suppositoria.

Darstellung von Vaginalkugeln und Suppositorien aus Glycerin-Gelatine. Von Crinon[4]). Die Darstellung von Vaginalkugeln und Suppositorien aus Glycerin-Gelatine ist bekanntlich vielfach mit Schwierigkeiten verknüpft. Der Verf. hat gefunden, dass nicht jede Gelatinesorte zur Bereitung dieser Arzneiformen brauch-

1) Pharm. Ztg. 1898, S. 923. 2) Vortrag, geh. auf der Düsseldorfer Naturforscherrvers. 1898, d. Pharm. Ztg. 3) Pharm. Ztg.
4) Répert. de Pharmacie 1898, S. 433.

bar ist. Als besonders geeignet für den vorliegenden Zweck hat sich ihm die unter der Marke „Colle gélatine Cognet extra“ im Handel befindliche Waare erwiesen. Zur Bereitung der Vaginalkugeln sollen die Gelatinetafeln zunächst behufs Entfernung des ihnen anhaftenden Staubes mit Wasser abgespült und dann wieder — vor Staub geschützt — getrocknet werden. Nach dem Trocknen wägt man die Gelatine und weicht sie so lange in Wasser ein, bis sie das Dreifache ihres Gewichtes an Wasser aufgenommen hat. Die aufgequollene Gelatine löst man dann in 6 Theilen Glycerin, welches man vorher gelinde erwärmt hat. Die Lösung vollzieht sich in dem warmen Glycerin mit grosser Leichtigkeit. Man kolirt dann durch Leinen und giesst die Masse in die Form; letztere wird vorher mit Vaselineöl ausgerieben. Lässt man dann die Form an einem kühlen Orte stehen, so kann man die Kugeln eine Stunde nach dem Ausgiessen herausnehmen. Ein zu starkes Erhitzen der Masse ist sorgfältigst zu vermeiden, da sonst die Gelatine ihre Cohäsion einbüsst. Die Vorschrift für die Zusammensetzung der Masse zu Glycerin-Gelatine-Vaginalkugeln würde demnach lauten: Gelatine (gewaschen und getrocknet) 1, Wasser 3, Glycerin (von 30°) 6. Unlösliche Substanzen werden der Masse in feiner Vertheilung zugemischt. Sollen lösliche Substanzen zugesetzt werden, so lässt man von der Gelatine nur 2 Theile Wasser aufsaugen, im dritten Theile des anzuwendenden Wassers löst man die Substanz und mischt die Lösung der Masse vor dem Ausgiessen zu. Hierbei wendet man am besten destillirtes Wasser an, da beim Gebrauche gewöhnlichen Wassers häufig eine Trübung der Gelatinemasse eintritt. Die nach dieser Vorschrift bereiteten Vaginalkugeln lösen sich innerhalb weniger Minuten in warmem Wasser von 35° und schmelzen bei 42°. Suppositorien, welche eine härtere Consistenz besitzen müssen als die Vaginalkugeln, werden nach folgender Vorschrift bereitet: Gelatine (gewaschen und getrocknet) 1, Wasser 2, Glycerin (von 30°) 5. Sie lösen sich ebenfalls leicht in warmem Wasser von 35° und schmelzen bei 43°. Um Gelatine-Vaginalkugeln mit Tannin herzustellen, deren Bereitung bekanntlich mit grossen Schwierigkeiten verbunden ist, soll man die Gelatine statt in Wasser in eine wässrige Tanninlösung (1 : 6) einmischen und im übrigen nach folgender Vorschrift arbeiten: Gelatine (gewaschen und getrocknet) 10, Tanninlösung 18, Glycerin (von 30°) 60. Die so gewonnenen Tanninkugeln lösen sich leicht in warmem Wasser von 35° und schmelzen bei 43°; sie zeigen ein gutes Aussehen und lassen sich längere Zeit aufbewahren, ohne dass sie sich verändern. Dieses Verfahren wird sich auch bei anderen Substanzen bewähren, welche ein dem Tannin ähnliches Verhalten gegenüber der Glycerin-Gelatinemasse zeigen.

Tincturae.

Die Darstellung von Tincturen aus Harzen und harzähnlichen Drogen, wie Tinct. Aloës, — Catechu, — Galbani, — Guajaci

u. a. m., lässt sich nach Mischel[1]) sehr schnell und mit demselben guten Resultat wie durch Digestion dadurch bewirken, dass man das Harz mit Spiritus einige Zeit stehen lässt, dann im Dampfbade zur Lösung bringt, durch ein Sieb reibt und den Rückstand nochmals in gleicher Weise mit Spiritus behandelt. Zuletzt werden die Siebcolaturen mit der nöthigen Menge Spiritus auf das erforderliche Gewicht gebracht. Nach des Verf. Ansicht ist es hierbei nicht einmal nothwendig, die Drogen als Pulver zu verarbeiten, wie dies E. Dieterich, der die Methode zuerst für die Reinigung von Ammoniacum vorgeschlagen hat, für zweckmässig hält.

Zur Bereitung homöopathischer Tincturen befürwortet J. Katz[2]) auf Grund eingehender, von ihm angestellter Versuche die Anwendung der Percolationsmethode, und eine völlige Erschöpfung der Droge wird bei jener Methode bereits mit 5 Th. Weingeist auf 1 Th. Droge (vergl. Schwabe's Pharmacop. homöopath. polyglotta) erreicht.

Ueber die saure Reaction der Tincturen. Zu der von J. Raymann in der Pharmaceutischen Post angeführten Bemerkungen über die saure Reaction der Tincturen giebt K. Dieterich einige ausführlichere Mittheilungen in No. 12 desselben Blattes. Die saure Reaction der Tincturen wird hervorgerufen durch harzartige Körper, Gerbstoffe, Bitterstoffe, Pflanzensäuren usw. Er weist darauf hin, dass schon E. Dieterich für alle Tincturen die Säurezahl bestimmen liess. Die von diesem angeführten Zahlen waren aber grossen Schwankungen unterworfen, was wohl darin seinen Grund hat, dass 10 g Tinctur zur Titration verwendet und vorher mit Wasser verdünnt wurden. Die durch Ausscheidungen trübe Flüssigkeit liess sich schwer titriren und gab ungenaue Zahlen. K. Dieterich verwendete nicht 10 g Tinctur, sondern 1 g, die er statt mit Wasser mit Alkohol verdünnte. So wurden gut übereinstimmende Zahlen gefunden und schliessen sich dieselben mehr dem allgemein üblichen Begriff der Säurezahlen an. Die mit dem Alter zunehmende saure Reaction ist nach K. Dieterich auf die Bildung freier Harzsäuren zurückzuführen. Bestimmung der Säure- und Verseifungszahl seien wohl im Stande, auch ohne Trockenrückstandsbestimmung einen Schluss auf Güte und Alter der Tinctur zu ziehen, oder gar eine Tinctur zu identificiren. Der Vorschlag Raymanns, die Drogen vor Anfertigung der Tinctur abzuspülen, sei zur Annahme nicht geeignet. Viele Drogen haben ihre Wirksamkeit erst secundären chemischen Processen zu verdanken, die durch die Anwesenheit von Fermenten bedingt zu sein scheinen. Würden diese durch vorheriges Abwaschen entfernt, so bliebe vielleicht die durch die nachträglichen Vorgänge erhöhte Wirkung aus.

Die quantitative Bestimmung der Alkaloide in Tincturen be-

1) Pharm. Ztg. 1898, No. 20. 2) Pharm. Ztg. 1898, 433.

arbeitete J. Katz[1]). Er fand eine Methode, welche es ermöglicht, die Alkaloidbestimmung ohne alles Eindampfen und ohne jede Anwendung von Wärme durchzuführen. 25 cc Essenz oder Tinctur werden in einem Scheidetrichter unter Zusatz von 1 cc Sodalösung mit 50 cc Aether fünf Minuten lang kräftig geschüttelt. Nach dem Absetzen lässt man die wässrige Schicht ab, schüttelt die Aetherschicht mit 3 cc Wasser einmal kräftig durch, lässt absetzen, fügt die wässerige Schicht zu dem zuerst Abgelaufenen und giesst die ätherische Lösung in ein Medicinglas. Den wässerigen Rückstand schüttelt man in derselben Weise noch zweimal mit je 25 cc Aether aus, der 10% Alkohol enthält und nimmt zum Waschen dieser Ausschüttelungen jedesmal 1,5 cc Wasser. Die Aetherlösungen werden durch Schütteln mit 2—3 g gebrannten Gipses entwässert und in eine Glasstöpselflasche filtrirt, in der sich 50 cc Wasser befinden. Die Titration der Alkaloide in dieser Flüssigkeit geschieht alsdann nach Zusatz von drei Tropfen alkoholischer Jodeosinlösung (1 : 250) mit $^1/_{100}$-N.-Säure in der von Partheil angegebenen Weise. Will man in Aether schwer-, aber in Chloroform leichtlösliche Alkaloide, wie Veratrumalkaloide, Strychnin etc. bestimmen, so schüttelt man 25 cc der Essenz (die ca. 45% Alkohol enthalten muss) mit 30 cc einer Mischung von 1 Th. Chloroform mit 2 Th. Aether 5 Minuten lang, worauf man die Chloroformätherlösung mit 3 cc 30%iger Kochsalzlösung wäscht und diese Operation mit je 15 cc Chloroformäther und 1,5 cc Kochsalzlösung zweimal wiederholt. Tincturen mit höherem Alkoholgehalt als 45% müssen auf diesen Gehalt mit Wasser verdünnt werden. Bezüglich der Einzelheiten sei auf die Originalarbeit verwiesen.

Für Tinctura Aurantii schlägt Williams wie für die Darstellung des Sirupes die Anwendung von frischen Orangenschalen vor und zwar 200 g Bimstein (oder Calc. phosphor. praecip.) und Alkohol (90%ig) soviel, dass mittelst des Perkolators 1 l Tinctur gewonnen wird.

Ist Essigsäure oder verdünnter Alkohol zum Ausziehen von Colchicumsamen vorzuziehen? Cowaley und Catfard[2]) fanden bei ihren Versuchen, dass die mit Essig hergestellte Tinctur das in alkoholischen Auszügen vorkommende unerwünschte fette Oel nicht enthält, dass beide aber die unerwünschten schleimigen Stoffe enthalten. Bezüglich des Colchicingehaltes der Auszüge verhalten sich beide Extractionsmittel gleich.

Zur Darstellung von Tinctura Jodi empfiehlt Gay[3]), das Jod fein zu pulvern und mit dem dritten Theile seines Gewichts Aether so lange zu verreiben, bis der Aether wieder verdunstet ist. Erst dann soll nach und nach der Alkohol in kleinen Portionen zugefügt werden, indem man die bereits erhaltene Jodlösung immer durch Baumwolle in das Standgefäss giesst, ehe das Jod wieder mit einer frischen Menge Weingeist angerieben wird.

1) Archiv der Pharm. Bd. 236, 1898, 81.
2) Bullet. of pharm. 1898, 171. 3) Bull. de Ph. d. S.-Est. 1898, 232.

Ueber die Bestimmung des Alkoholgehaltes in Liq. Jodi fortis Pharm. Brit. Von Alex. Gunn[1]). Bei der Bestimmung des Alkoholgehaltes in Präparaten, zu welchen in England steuerfreier Spiritus verwendet werden darf, stiess der Verf. auf Schwierigkeiten, als er diese Bestimmung bei jodhaltigen Präparaten — Liq. Jodi fortis Pharm. Brit. und Tinct. Jodi — vornehmen wollte. Die einfache Destillation ergab kein genaues Resultat. Ein Zusatz von Alkali zur Bindung des Jods und darauf folgende Destillation zeigte den Nachtheil, dass durch die Bildung von Jodoform beim Erwärmen Fehler entstehen. Mit Natriumthiosulfat wird in den Flüssigkeiten schweflige Säure gebildet, und es lässt sich dann aus dem specifischen Gewicht des Destillates kein sicherer Schluss auf die Stärke des verwendeten Spiritus ziehen. Der Verf. schlägt vor, Alkalihydroxyd und Natriumthiosulfat zusammen anzuwenden, und zwar soll man zunächst so viel Natriumthiosulfat hinzufügen, als zur Entfärbung der jodhaltigen Flüssigkeiten nothwendig ist, und dann die zur Bindung der schwefligen Säure erforderliche Menge Kaliumhydroxyd zusetzen. Durch darauf folgende Destillation lässt sich dann der Alkoholgehalt in üblicher Weise bestimmen. Indessen sind nach Ansicht des Verf. auch bei diesem Verfahren kleine Fehler in den Ergebnissen nicht ausgeschlossen, da das Destillat einen eigenthümlichen Geruch besitzt. Es erscheint daher wünschenswerth, dass weitere Untersuchungen über diesen Gegenstand angestellt werden.

Zur Darstellung von Tinctura Opii simplex giebt Williams[2]) eine Vorschrift bekannt, die als Vereinigung unserer Arzneibuchvorschriften zu Opiumextract und -Tinctur betrachtet werden darf und nicht unpractisch erscheint. Man mischt 100 Th. Opiumpulver mit 100 Th. Bimsteinpulver, übergiesst das Gemisch mit 400 Th. heissen Wassers von 94° C. und lässt unter öfterem Umrühren 12 Stunden stehen. Dann fügt man 400 Th. Spiritus (90 %ig) hinzu, giebt das Ganze in einen Percolator und giesst so oft wieder zurück, bis die Colatur klar erscheint. Wenn Nichts mehr abtropft, wird mit verdünntem Weingeist langsam nachpercolirt, bis das Gesammtgewicht der Kolatur 1000 Th. beträgt.

Die Desodorisirung der Opiumtinctur hat Patch[3]) zu einem eingehenden Studium gemacht. Bisher macerirte man das Opium um eine geruchlose Tinctur daraus herzustellen, mit Aether, den man aber neuerdings durch das billigere Benzin zu ersetzen suchte. In Aether ist Morphin kaum löslich; Narcotin löst sich in Aether im Verhältniss von 1 : 166. Im Benzin der Ph. U. S. löst sich auch das Narcotin nicht auf. Der Verf. behandelte nun 500 g Opium, das 16,1 % Morphin enthielt, mit Benzin, indem er es damit macerirte und auswusch. Aus dem bei 55° drei Tage lang getrockneten Opium bereitete er durch Percolation 5000 cc

---

1) Pharmaceutical Journal 1898, S. 330. 2) Amer. Drugg.
3) Amer. Journ. of Pharm. Vol. LXX, 1898, No. 11.

Tinctur. Diese enthielt nur 1,334 % Morphin, dagegen viel Narcotin; sie roch nach Benzin. Aehnliche Resultate gab ein zweiter Versuch, der mit einer grösseren Menge Benzin vorgenommen wurde und bei dem das Benzin auf dem Wasserbade verjagt worden war. Vergleichende Versuche wurden dann noch vorgenommen mit Aether, Aceton und Methylacetat. Es ging aus allen hervor, dass sich Benzin oder Petroläther zum Desodorisiren des Opiums nicht eignet, das Methylacetat oder Aceton schon bessere Dienste leisten, aber alle von Aether übertroffen werden.

Seine Beobachtungen bei der *Morphinbestimmung der Tinctura Opii crocata* theilte F. Dietze[1]) mit. Derselbe macht darauf aufmerksam, dass man bei der Prüfung dieser Tinctur bei genauer Innehaltung der Vorschrift des D. A.-B. fast stets niedrigere Zahlen für Morphin erhält, als man nach dem Gehalte des angewandten Opiumpulvers erwarten sollte. Der Grund dieser Erscheinung liegt nach Dietze darin, dass die vorgeschriebene Menge Normalammoniak (2 + 4 g) nicht völlig zur Ausfällung des gesammten Morphins hinreichend ist, da die Tinctura Opii crocata einen grösseren Gehalt an sauren Bestandtheilen enthält als Tinctura Opii simplex. Dieses Mehr an sauren Bestandtheilen stammt aus dem ausser dem Opium verwendeten Zimmt, Safran und Nelken. Zur Prüfung dieser Verhältnisse hat Dietze Versuche angestellt, welche ergaben, dass im Ganzen 7 g Normalammoniak zur Ausfällung des Morphins erforderlich sind, wobei es einerlei ist, ob zuerst 2 und dann 5 g oder 3 und 4 g zugesetzt werden. An Stelle von Normalammoniak empfiehlt D. die entsprechende Menge des haltbareren Halb- oder Viertelnormalammoniak zu verwenden. Ferner hält Dietze die Darstellungsvorschrift zur Tinctura Opii crocata an und für sich für unpractisch, weil die im Zimmt, Safran und Nelken enthaltenen Gerbsäuren, äther. Oele, Säuren u. s. w. durch Bildung unlöslicher Verbindungen mit Morphin der Tinctur allmälig einen Theil desselben entziehen. Um bei der Prüfung das lästige Filtriren der eingedampften mit Wasser wieder aufgenommenen und mit 2 g Normalammoniak versetzten safranhaltigen Opiumtinctur zu vermeiden, hat Dietze mit der von der VII. österreichischen Pharmacopöe vorgeschriebenen Methode Versuche angestellt[2]). Nach dieser Methode ist auch das Eindampfen nicht nöthig, sondern die Tinctur wird ohne Weiteres mit Ammoniak und Aether versetzt. Die Versuche nach dieser Methode ergaben aber, dass dieselbe der bei uns officiellen nicht vorzuziehen ist, wenn man nach dem Vorschlage Dietzes bei letzterer die Ammoniakmenge auf 7 g erhöht und dass die Arbeit des Eindampfens und Filtrirens gegenüber den unsicheren Resultaten der Methode der VII. österreichischen Pharmacopöe nicht in Betracht kommt.

---

1) Pharm. Ztg. 1898, 40. 2) Ebenda S. 56.

Eine haltbare Tinctura Rhei vinosa lässt sich durch Benutzung eines Rheumfluid-Extractes (durch Perkolation mit 60 %igem Alkohol erhalten) darstellen[1]. Dadurch sollen jene Stoffe, welche die Tinctur dickflüssig und trübe machen, ferngehalten werden. 40 g des Fluidextractes werden mit 30 g Zuckerpulver und dann mit einer Tinctur vermischt, die man durch dreitägige Digerirung von 5 g Cort. aurant., 2 g Sem. Cardamomi und 170 g Vinum Malag. (bez. Xerens.) bereitet hat. Nach einigen Tagen wird filtrirt.

Tincturae vinosae. Der bei Sagradawein und anderen weinigen Tincturen schon geübte Gebrauch einer Gelatinelösung, um ein späteres Ausfällen von Tannaten zu verhindern, wird von W. Wobbe[2] für alle weinigen Tincturen (Vina), gleichgültig ob sie durch Maceration, Percolation oder Mischen mit Fluidextracten bereitet werden, vorgeschlagen, und zwar auf 1000 Th. Wein 1 Th. Gelatine in 10 Th. Wasser gelöst (zur Ausfällung des Gerbstoffes).

Das Klären von Vinum Condurango geschieht am besten durch Schütteln mit Milch oder durch Gelatine. Keinesfalls darf hierzu Magnesiumcarbonat oder Magnesia usta Anwendung finden[3].

Unguenta.

Specifische Gewichte einiger Salben- und Pflasterbestandtheile. Mit Hilfe von Araeometern, welche gegen Wasser von 100° C. justirt waren (von E. Greiner in Stützerbach-Thüringen bezogen), hat F. Evers[4] folgende specifischen Gewichte bei 100° ermittelt, und gleichzeitig die bei 15° mittelst einer geeigneten Westphal'schen Waage gefundenen mit angefügt:

	Gegen Wasser von 100°	Gegen Wasser von 15°
Cera alba	0,832—0,836	0,802—0,807
„ flava	0,844—0,847	0,813—0,816
Cetaceum	0,837—0,841	0,803—0,809
Oleum Cacao	0,890—0,897	0,857—0,864
„ Nucistae	0,901—0,904	0,867—0,870
Paraffin. solid. D. A.-B. III	0,791—0,793	0,762—0,763
Paraffin. solid. Schm.-P. 62°	0,783—0,789	0,755—0,759
Paraffin. solid. Schm.-P. 54,55°	0,776—0,779	0,747—0,749
Sebum ovile (frisch)	0,892—0,893	0,858—0,860
„ „ (ca. 1 Jahr alt)	0,903—0,907	0,870—0,873
Adeps suillus (frisch)	0,891—0,893	0,858—0,859
„ „ (amerik.)	0,894	0,860
Styrax liquid. dep.	1,101—1,106	1,059—1,063
Balsam. Nucistae D. A.-B. III	0,895—0,896	0,861—0,862
Unguent. Paraffini D. A.-B. III	0,844—0,847	0,813—0,816
Vaselinum album (käufliches)	0,830—0,840	0,801—0,808

1) Ztschr. Oesterr. Apoth.-Ver. 1898. 2) Apoth.-Ztg. 1898, 554.
3) Pharm. Ztg. 1898, No. 39. 4) Pharm. Ztg. 1897, S. 838.

	Gegen Wasser von 100°	Gegen Wasser von 15°
Carnaubawachs	0,798—0,800	0,769—0,770
Ceresinum	0,793—0,796	0,764—0,765
Cera Japonica	0,910—0,913	0,877—0,879
Rindertalg (frisch)	0,890—0,891	0,857—0,859

Annähernd lassen sich die Werthe der zweiten Rubrik auch durch Division der bei 100° erhaltenen specifischen Gewichte mit dem Factor 1,039 feststellen.

Zinkleim nach Thibierge. Dieser Leim hat die Eigenschaften, sich beim Erwärmen genügend zu verflüssigen, um leicht aufstreichbar zu sein, durch rasches und vollkommenes Trocknen ein Ankleben an den Kleidern zu verhindern, in Folge genügender Widerstandsfähigkeit gegen die Körperwärme und die gewöhnlichen Hautabsonderungen später nicht weich zu werden und mehrere Tage auf der Haut, trotz aller Bewegungen und ohne zu reissen, festzuhaften. G. Thibierge[1]) lässt den Zinkleim nach folgender Vorschrift bereiten: Gelatine 150 g, Grénétine 100 g, Arabisches Gummi 50 g, Glycerin, Gekochtes Wasser āā 300 g, Zinkoxyd 100 g, Phenosalyl 2 g. (*Grénétine* wird durch Behandeln von Gelatine mit Salzsäure und Entfärben mit Thierkohle erhalten; es ist mithin eine sehr reine Gelatine.) Man schmilzt einerseits bei gelinder Wärme im Sandbade die Gelatine und Grénétine in der angegebenen Menge Wasser, andererseits vertheilt man das Gummi und Zinkoxyd im Glycerin und lässt dann die Gelatinelösung durch ein engmaschiges Gewebe hinzufliessen. Schliesslich wird noch das Phenosalyl, welches conservirend wirken soll, zugesetzt und gerührt. Sobald der Leim zähflüssig erscheint, giesst man ihn in kleinere Kruken.

Cearin, eine neue Salbengrundlage. Diese, von Issleib[2]) hergestellte, benannte und beschriebene Salbengrundlage wird bereitet, indem man 1 Theil weisses Carnaubawachs mit 4 Theilen Paraffin. liquid. zusammenschmilzt und das geschmolzene Gemisch bis zum völligen Erkalten rührt. Die weisse, gebleichte Mischung, welche zu der neuen Salbengrundlage verwendet wurde, enthielt 25 Theile Carnaubawachs und 75 Theile Ceresin. Bisher ist es nicht möglich gewesen, höherprocentige weisse Mischungen von Carnaubawachs zu erhalten. Dagegen ist es möglich, Mischungen Carnaubawachs und Bienenwachs in jedem Verhältniss zu bleichen. Diese Mischungen sind aber zu pharmaceutischen Zwecken gänzlich ungeeignet, da das Bienenwachs leicht ranzig wird. Das gebleichte Carnaubawachs kommt in schneeweissen Blöcken in den Handel; es ist schwer verseifbar, daher sehr beständig. Von Interesse ist der Umstand, dass das Wollfett von Bestandtheilen des Carnaubawachses Carnaubasäure und Carnaubylalkohol enthält. Das Cearin bildet, nach obiger Vorschrift bereitet, eine

1) Monatsh. f. pr. Dermatol. 1898, S, 320. 2) Ber. Pharm. Ges. VIII, 898, No. 4.

schneeweisse, ziemlich weisse Salbe von durchaus gleichmässiger Beschaffenheit. Dieselbe besitzt den erforderlichen Grad von chemischer Unveränderlichkeit, um in dieser Hinsicht einen wirklichen Ersatz für Ungt. Paraffini zu bilden. Jodkalisalbe ohne Thiosulfat, Ungt. Hydr. rubr., Ungt. Plumbi hielten sich ein Jahr lang ohne jede Veränderung. Der wichtigste Vorzug des Cearins vor dem Ungt. Paraffini ist die Eigenschaft desselben, weit grössere Mengen von Wasser zu binden. Während sich dem Ungt. Paraffini nur mit Mühe 4—5% Wasser einverleiben lassen, bindet Cearin mit Leichtigkeit 15—18%. Bekanntlich beschränkt die geringe Wasseraufnahmefähigkeit des Ungt. Paraffini die pharmaceutische Verwendbarkeit desselben ungemein. Sie ist die hauptsächliche Veranlassung zu der Verwendung von Lanolin für viele Zwecke. Eine Salbengrundlage mit der Eigenschaft des Cearins 15—18% Wasser zu binden, entspricht daher einem wirklichen Bedürfnisse. Das geht z. B. schon aus der Betrachtung von Ungt. Plumbi und Ungt. Kal. jod. hervor. Im ersteren Falle muss der Liquor Plumbi abgedampft, also von Wasser befreit werden, um mit dem Ungt. Paraffini vermischt werden zu können. Im zweiten Falle muss vom Ungt. Paraffini überhaupt abgesehen und zu dem leicht ranzig werdenden Adeps gegriffen werden, weil die zur Lösung des Jodkaliums erforderliche Wassermenge dem Ungt. Paraffini nicht einverleibt werden kann. Das Cearin scheint demnach geeignet, das Ungt. Paraffini zu ersetzen.

Terralin, eine nach P. J. Eichhoff's[1]) Angaben hergestellte Salbengrundlage, soll dauernd haltbar und reizlos sein, von den gebräuchlichen Arzneistoffen nicht zersetzt werden, wenig oder gar keine Fettflecke erzeugen und ohne Seife oder Soda abwaschbar sein. Das Terralin ist eine Mischung aus gebranntem Gyps, Koalin, Kieselguhr, Lanolin, Glycerin und indifferenten antiseptischen Stoffen; es besitzt weissgelbliche Farbe und aromatisch erdigen Geruch, die Consistenz gleicht der des Lanolins. Etwaiges Eintrocknen der Salbengrundlage bei langer Lagerung kann durch Verreiben mit etwas Glycerin behoben werden. Die einzuverleibenden Medicamente sind nur mit Glycerin oder Lanolin, Spiritus oder mit ganz wenig Wasser, nicht aber mit fetten Oelen anzureiben. Falls diese Mittel ungeeignet sind, gebraucht man zum Anreiben etwas Vaselin, z. B. bei Theersalben.

Das Stäuben des Veratrin bei der Bereitung von Salben verhindert H. Filchner[2]) dadurch, dass er das Veratrin mit einigen Tropfen Ricinusöl anfeuchtet, verreibt, dann Alkohol bis zur gleichmässigen Vertheilung oder Lösung zusetzt und nun mit dem Salbenkörper mischt.

Für Unguentum diachylon schlägt Wobbe[3]) eine Darstellungsweise vor, die eine Combination der ursprünglich Hebra'schen Vorschrift mit der schweizerischen darstellt, und die eine

1) D. Medic. Ztg. 1898, 187. 2) Südd. Apoth.-Ztg. 1898, 454.
3) Apoth.-Ztg. 1898, 64.

völlig gleichmässige, mittelweiche und fast schneeweisse Salbe giebt: 200 g englische Bleiglätte (Litharg. ppt. anglic. des Handels) werden mit 300 g kochendem destillirtem Wasser in einem Zinnkessel im Dampfbade fein verrieben und allmählich 100 g mit 1 % Benzoësäure (weiss) versetztes bestes Provenceröl zugesetzt. Das Ganze wird unter Zusatz des verdampfenden Wassers mit einem hölzernen Pistill solange gerührt, bis alles Wasser (und ein grosser Theil der Benzoësäure! Ref.) verdampft ist und eine erkaltete Probe eine fast weisse Farbe zeigt. Dieser Zeitpunkt ist daran erkenntlich, dass beim Rühren kleine Schaumbläschen davonfliegen. Man rührt bis zum Erkalten und arbeitet die Salbe nach eintägigem Stehen durch kräftiges Rühren und Schlagen tüchtig durch. Die Salbe ist durchaus haltbar.

Die Herstellung grauer Quecksilbersalbe wird nach A. Gawalowski[1]) beschleunigt, indem man dem Fett und Metall eine Spur Salpeteräther zusetzt. Die Metallemulsion ist überraschend schnell beendigt.

Zur Verreibung von Quecksilber mit Fetten empfiehlt Boudouresques[2]) einen Zusatz von Baryumsulfat. Unter eine Mischung aus 30 g Vaselin, 15 g Lanolin und 100 g Baryumsulfat sollen allmählich (10 g-weise) 3 kg Quecksilber verrieben werden können, was binnen einer halben Stunde beendet sein soll. Selbstredend darf eine solche Salbe nicht an Stelle des officinellen Präparates verabreicht werden.

Unguentum Hydrargyri cinereum Vaselino paratum. Von Fr. Gay[3]). Die Extinction des Quecksilbers durch Vaseline gelingt mit den Hilfsmitteln, welche in den pharmaceutischen Laboratorien gewöhnlich zur Verfügung stehen, nicht, man muss sich dazu eines anderen Salbenkörpers bedienen. Man könnte nun als solchen einfach Lanolin nehmen, welches bekanntlich leicht und viel Quecksilber aufnimmt; die Salbe wird damit aber zu weich. Um derselben die richtige Consistenz zu geben, hat Gay verschiedene Zusätze versucht: Paraffinum solidum, weisses Wachs, Karnaubawachs, Stearinsäure und Cetaceum, ist aber schliesslich bei letzterem stehen geblieben. Bei Anwendung der erstgenannten Zusätze wird die Salbe kurz und zeigt ein körniges Aussehen, mit Walrat erzielt man dagegen eine Salbe von guter, zäher, gleichmässiger Beschaffenheit. Verf. empfiehlt folgende Vorschrift: Hydrargyri dep. 500,0, Adipis Lanae 75,0 Cetacei 75,0, Vaselini 350,0. Das Quecksilber wird im Mörser mit dem geschmolzenen Lanolin verrieben, worauf die geschmolzene und wieder erkaltete Mischung von Vaseline und Walrat hinzugefügt wird. Auch bei der gewöhnlichen Quecksibersalbe mit Adeps empfiehlt Gay an Stelle von Hammeltag Walrat zu nehmen und das Quecksilber mit Lanolin zu tödten. Für hypodermatische Injectionen schlägt er vor, das Oleum cinereum nach der Vorschrift von Miehle[4])

1) Pharm. Post 1898, S. 193. 2) Bull. de Pharm. du Sud-Est. 1898.
3) dies. Ber. 1896. 593. 4) Bull. de Pharm. du Sud-Est. 1898, S. 289.

zu bereiten; Hydrargyr. dep. 20,0, Lanolini 5,0, Paraffin. liquid. 35,0. Das Quecksilber wird mit Lanolin gründlich verrieben, darauf fügt man nach und nach 20 g Paraff. liquid. hinzu, füllt in eine Flasche und spült mit dem Rest des Paraff. liquid. den Mörser gründlich nach. Die Mischung in der Flasche wird durch tüchtiges Schütteln leicht erreicht. Das so bereitete Oel enthält ein Drittel seines Gewichts Quecksilber. Um ein möglichst keimfreies Präparat zu erzielen, wäscht Verf. das Quecksilber mit Alkohol absolut, dann mit sterilisirtem Wasser und sterilisirt Paraffin. liquid., Lanolin und Mörser 1/2 Stunde bei 130° C.

Unguentum Hydrargyri cinereum. Die von Denigès[1]) angegebene Methode zur Bestimmung des metallischen Quecksilbers in Salben durch Behandlung mit Aether im Soxhlet'schen Extractionsapparat fand K. Dieterich bei den Helfenbergen Präparaten nicht bewährt. In Folge der äusserst feinen Vertheilung des Quecksilbers in den Helfenberger Salben ging dasselbe bei diesem Verfahren mit durchs Filter, so dass der Gehalt zu niedrig befunden wurde. Da sich bei äusserst feiner Verreibung von Quecksilber mit Fett sehr leicht fettsaure Quecksilbersalze bilden, so ist ein Salzsäure-Zusatz zur Zersetzung derselben bei der Bestimmung des Quecksilbers, wie ihn die Methode von E. Dieterich[2]) auch bereits vorschreibt, unter allen Umständen nothwendig.

Unguentum Hydrargyri cinereum aus colloidalem Quecksilber stellt man nach Süss[3]) am besten so dar, dass man das gepulverte Quecksilber, mit wenig Wasser benetzt, fein verreibt und dann mit der erkalteten Talgfettmischung (nach D. A.-B.) innig mengt. Würde man das colloidale Quecksilber trocken fein verreiben, so läuft man Gefahr, dass dasselbe sich wieder zu Metallkügelchen vereinigt. Die so bereitete Salbe war von schwarzgrauem Aussehen, zeigte mikroskopisch mindestens denselben Feinheitsgrad, wie die officinelle graue Salbe (die Quecksilbertheilchen reflectirten mit tiefbraunem Lichte), beim Schmelzen der Salbe fiel ein schwarzes Pulver zu Boden, ebenso beim Lösen der Salbe in Petroläther. Schmilzt man die Salbe vorsichtig in warmem Wasser, so nimmt dieses das colloidale Quecksilber auf. Während das officinelle Präparat nach minutenlangem Verreiben auf der Haut in deren Vertiefungen noch Quecksilberkügelchen (durch die Lupe erkennbar) zurücklässt, sind solche bei Anwendung des „Unguentum Hydrargyri colloidalis“ nicht wahrzunehmen; nur ein wenig schwarzes Pulver bleibt in letzterem Falle zurück.

Unguentum Hydrargyri oxydati flavum. Pagenstecher verlangt unter dem Mikroskope bei 350 bis 400facher Vergrösserung eine gleichmässige Vertheilung kleinster, amorpher Präcipitattheilchen. Um dies zu erreichen, stellt sich O. Rothe[4]) frisches Präcipitat in folgender Weise dar: 10 Th. Quecksilberchlorid werden in 1000 Th. warmen Wassers gelöst, filtrirt und nach dem Erkalten

1) Pharm. Centralh. 1897. 500. 2) Pharm. Centralh. 1889. 267.
3) Pharm. Centralh. 1898. 30. 4) Apoth.-Ztg. 1898. 292.

in eine Mischung von 30 Th. Natronlauge mit 300 Th. Wasser unter beständigem Rühren in sehr dünnem Strahle eingegossen. Man lässt eine Stunde stehen, rührt währenddem öfters um, sammelt den Niederschlag auf dem Filter, wäscht wiederholt mit Wasser (bis Silbernitrat nicht mehr trübt,) dann einige Male mit absolutem Alkohol aus, legt das Filter ausgebreitet auf einige Lagen Fliesspapier und das Ganze auf ein Sieb, bedeckt mit einem Blatte Fliesspapier und lässt bei gewöhnlicher Temperatur und Lichtabschluss trocknen. Der nach einigen Stunden völlig trockene Niederschlag wird mit 9 Th. weissem, amerikanischem Vaselin allmählich gemischt.

Zur Bereitung der gelben Quecksilberoxydsalbe. Von Fuchs[1]). Um eine möglichst feine Vertheilung des gelben Quecksilberoxyds bei der Bereitung der Salbe zu erzielen, ist von verschiedenen Seiten die umständliche frische Bereitung von Hydr. oxyd. flav. verlangt worden. Nach Fuchs ist dieses nicht nöthig, wenn man in folgender Weise verfährt. 5 g Hydr. oxyd. flav. werden mit der gleichen Menge Vaselin. americ. alb. in einem Glasmörser auf dem Dampfbade bei nicht zu starker Hitze verrieben. Um den Mörser nicht zu heiss werden zu lassen, ist derselbe bei stetigem Reiben zeitweise vom Wasserbade zu entfernen. Bei dieser Herstellungsweise fliesst die Mischung immer wieder in die Mitte des Mörsers unter das Pistill und in 20—25 Minuten erhält man eine äusserst fein verriebene Salbe. Nach dem Entfernen vom Dampfbade werden noch 15 g Vaselin. alb. hinzugefügt und bis zum Erkalten verrührt. Die Salbe hält sich längere Zeit, schwächere Salben lassen sich aus derselben auf einer Glasplatte nach Bedarf leicht herstellen.

Darstellung von Unguent. Hydrargyri oxydati flav. Um eine möglichst feine Vertheilung des gelben Quecksilberoxyds in dem Salbenkörper zu erreichen und gleichzeitig das lästige dauernde Reiben desselben überflüssig zu machen, hatte Schweissinger[2]) bekanntlich vorgeschlagen, frisch gefälltes, ausgewaschenes und abgepresstes Quecksilberoxyd mit Vaselin, Ungt. Paraffini u. s. w. zu verreiben. Eine ähnlich hergestellte Salbe wurde auch von Schanz[3]) empfohlen doch liess dieser das Quecksilberoxyd erst mit wasserhaltigem Lanolin anreiben und darauf das Vaselin zusetzen. Er glaubte grade dem geringen Gehalt an Wasser die vorzügliche Brauchbarkeit der Salbe in der Augenheilkunde zum Theil zusprechen zu dürfen. Im Gegensatz hierzu äussert sich nun Brackebusch[4]) dahin, dass das wasserhaltige Oxyd sich nicht zur Darstellung einer haltbaren Salbe eignet, ebenso wenig wie die Anwendung wasserhaltiger Salbenkörper seiner Meinung nach angängig ist. Brackebusch hat sich desshalb bemüht, das Präparat wasserfrei zu machen, ohne es auf gewöhnliche Art zu trocknen (wodurch es körnig werden würde) und ferner ein

1) Durch Ther. Month. 1898, S. 360. 2) dies. Ber. 1897, S. 621.
3) Pharm. Ztg. 1898, No. 18. 4) Wchschr. f. Therap. usw. 1898. 27.

Verfahren ausgearbeitet, das wasserfreie, noch breiige Oxyd direct in den Salbenkörper überzuführen. Danach wird das auf eine gewisse Menge berechnete, völlig ausgewaschene Präcipitat einige Male mit Alkohol absolutus und zuletzt mit Alkohol absolutissimus ausgezogen, bis alles Wasser fortgenommen ist. Sodann lässt man absetzen, giesst den Akohol so weit wie möglich ab und giebt den Rückstand in ein Gefäss, welches eine gewisse Menge Paraffin. liq. puriss. enthält. In diese dicke Flüssigkeit sinkt nun das Präcipitat alsbald hinein, während der specifisch leichtere Alkohol oben auf schwimmt und zuletzt nur abgegossen zu werden braucht. Die Mischung von Oxyd und Paraffin bleibt alsdann in dünner Salbenconsistenz zurück. Diesen Körper mischt man dann mit Vaselinum amer. alb., um Salben von beliebiger Stärke herzustellen.

Durch weitere Untersuchungen hat Schweissinger[1]) nachgewiesen, dass der frische Niederschlag von Quecksilberoxyd sich durch Absaugen leicht bis auf $^1/_4$ oder $^1/_5$ seines Gewichtes vom Wasser befreien lässt, so dass in 10 g einer einprocentigen Salbe etwa nur 0,025 g Wasser enthalten sind. Weiterhin hat er gefunden, dass sich die letzten Theile des Alkohols aus dem nach der Brackebusch'schen Methode gewaschenen Quecksilberoxyd nur schwer entfernen lassen. Da nun das Quecksilberoxyd sich bei Gegenwart von Alkohol viel schneller zersetzt als bei Gegenwart von Wasser und die geringen Mengen des nach seiner Methode der Salbe einverleibten Wassers das Ranzigwerden des Fettes kaum befördern dürften, so glaubt Schweissinger, seine Methode als den anderen überlegen betrachten zu dürfen. Er empfiehlt das Vorräthighalten einer concentrirten gelben Quecksilbersalbe in luftdichten Kruken vor Licht geschützt.

Verbandgegenstände.

Das Bacterienleben in Verbandwatten von B. A. von Ketel[2]). Verf. stellt sich die Aufgabe, zu untersuchen, 1. ob in Verbandwatten ein mehr oder weniger grosser Reichthum an Bacterien zu erwarten ist, und 2. in wie weit die Watten ein geeignetes Material bieten zum Wachsen oder Verweilen der Bacterien. Er nahm aus 12 Päckchen unter Beobachtung von Asepsis Watte-Proben und brachte sie in Löfflersche Bouillon, so zwar, dass eine geringe Schicht der letzteren über der Watte stand und vertheilte dann die Masse in vier Röhrchen, deren erste 180 mg, zweite 210 mg, dritte 140 mg, vierte 170 mg enthielt. Um die Bacterien aus der Watte und dem Schleime zu isoliren, tauchte er die Röhrchen zehn Minuten in ein Wasserbad von 40° und strich aus jedem 0,5 cc Bouillon auf schwach alkalische Gelatineplatten. Durch Hin- und Herbewegen wurde nun gleichmässige Vertheilung bewirkt. Die Platten wurden fünf Tage im Brutofen bei 22° gelassen; es zeigte dann die erste Platte 2 Colonien, die

1) Pharm. Centralh. 1898, No. 26. 2) Pharm. Weekbl. 1898, No. 9.

zweite 1, die dritte 3, die vierte 2 Kolonien. Zur weiteren Untersuchung wurden die ersten Röhrchen (mit Watte und Bouillon) in ein Wasserbad von 25° gestellt und nach jeder Stunde bestimmte Portionen Bouillon auf feste Gelatineplatten gegossen. In den vier ersten Stunden wurden Mengen von 0,5 cc Bouillon aufgetragen, darauf solche von 25 mg. Dabei ist zu bemerken, dass die Gelegenheit zum Keimen nicht zu lange fortgesetzt wird, damit die einzelnen Bacterienarten sich nebeneinander entwickeln können und beim Kampf ums Dasein nicht die eine oder andere Art unterdrückt wird. In wie weit die Menge der Bacterien und die Anzahl Sorten sich vermehrte, zeigt folgende Tabelle. Aus Röhrchen 1 entwickelten sich während:

1	2	3	4	5	6	9 Stunden.
2	1	2	2	60	840	0 Kolonien.
1	1	1	1	1	3	0 Sorten.

Aus Röhrchen 2 während:

1	2	3	4	5	6	9 Stunden.
1	2	2	8	365	880	0 Kolonien.
1	1	1	2	4	0	0 Sorten.

Die drei Sorten des ersten Röhrchens bestanden aus zwei Mikrococcenarten und einer von Stäbchenform. Die vier Sorten des zweiten Röhrchens aus zwei Mikrococcenarten und solchen von Stäbchenform, deren eine als Bacillus fluorescens non liquefaciens angesprochen wurde. 2. Von den pathogenen Organismen sind besonders die Staphylococcen und Streptococcen und unter ihnen der Staphylococcus pyogenes aureus zu bemerken. Verf. tränkte ein Stück sterile Watte mit einer Bouillonreincultur dieses Pilzes, trocknete dasselbe nach oberflächlichem Abwaschen zwischen sterilem Filtrirpapier und bewahrte es in einer geschlossenen Dose auf. Zu verschiedenen Zeiten wurden Flöckchen davon in Nährgelatine gebracht und schon nach drei Tagen waren Staphylococcenkolonien aufgekommen. Ein Beweis, dass der genannte lebenszähe Pilz in getrocknetem Zustande lange Zeit seine Virulenz behält.

Zur Bereitung von Verbandstoffen giebt Fr. Gay[1]) nachstehende Vorschriften: *Carbolmull.* Carbolsäure 30 g, Benzin (spec. Gew. 0,7) 900 cc, Aether 100 cc, Paraffinöl 15 cc, entfetteter Mull (0,7 m breit) 10 m. Der in Stücke geschnittene Mull wird in die Flüssigkeit eingelegt, mit einem Pistill geknetet, damit alle Theile des Verbandstoffes durchfeuchtet werden. Dann wird der

1) Bull. de pharm. du Sud-Est.

Verbandstoff zum Trocknen aufgehängt und in Pergamentpapier gewickelt. Auf dieselbe Weise werden Verbandstoffe mit Thymol, Aristol, Phenolkampher, ferner unter Hinzufügung von 4 g Elemi zur Lösung mit Salicylsäure, Salol, Kresalol, Naphthol, Betol, Jodol, Resorcin, Pikrinsäure, Sublimat hergestellt. *Jodoformmull.* Jodoform 27,5 g, Benzin (spec. Gew. 0,7) 400 cc, Aether 600 cc, Paraffinöl 10 cc, Elemi 6 g, entfetteter Mull (0,7 m breit) 10 m. Zur Vermeidung, dass sich der Jodoformmull verfärbt, empfiehlt Gay, auf obige Menge 15 bis 20 Tropfen Ammoniak zuzusetzen. Das Tränken des Verbandstoffes erfolgt, wie oben beim Carbolmull beschrieben. Der so erhaltene Jodoformmull enthält auf das Meter (0,7 m breit) 2,5 g Jodoform oder ungefähr 10 % an Gewicht. *Dermatolmull.* Dermatol 50 g, Benzin (spec. Gew. 0,7) 900 cc, Aether 100 cc, Paraffinöl 15 cc, Elemi 5 g, entfetteter Mull (0,7 m breit) 10 m. Das Tränken des Verbandstoffes geschieht in derselben Weise, wie oben beschrieben; da das Dermatol aber in der Flüssigkeit nicht gelöst, sondern nur aufgeschwemmt ist, so muss jedes Mullstück einzeln in die Flüssigkeit gebracht werden. Jeder Meter Mull (0,7 m breit) enthält 5 g Dermatol, entsprechend ungefähr 20 % nach Gewicht. Auf gleiche Weise wie Dermatolmull können bereitet werden Verbandstoffe mit Airol, Wismutsubnitrat, Wismutsubsalicylat. *Borsäuremull.* Borsäure 40 g, destillirtes Wasser 1100 g, entfetteter Mull (0,7 m breit) 10 m. Die Borsäure wird in kochendem Wasser aufgelöst, der Mull in die Lösung gelegt, geknetet und auf Platten ausgebreitet im Trockenschranke bei 25° getrocknet. Das Meter des Borsäuremull enthält 4 g Borsäure, entsprechend ungefähr 10 % nach Gewicht.

Standcartons für Verbandwatte in Pressrollenform[1]), wie sie neuerdings die Verbandstofffabrik Paul Hartmann in Berlin NW. in den Handel bringt, gestatten, dass von der Pressrolle jedes beliebige Stück abgezogen werden kann, ohne dass der Rest der Rolle sichtbar wird oder berührt zu werden braucht.

Untersuchung von Jodwatte. Nach den Untersuchungen von Barnouvin[2]) verhält sich Jodwatte, je nach Darstellungsweise, verschieden bei chemischen Reactionen. Die nach der franz. Pharmakopöe erhaltene Jodwatte löst sich in Schweitzer'schem Reagens (Kupferoxyd-Ammoniak); es lösen sich jedoch in dieser Flüssigkeit Watten, die mit Jodtinctur oder aus angefeuchteter Watte und Jod dargestellt sind, bedeutend schneller auf. Durch destillirtes Wasser wird Jodwatte der franz. Pharm. sofort entfärbt, ebenso verhält sich auch Watte, die durch Schwefelsäure und Jod gebläut ist. Jodwatte, die aus angefeuchteter Watte dargestellt und die mit Schwefelsäure gebläut ist, verändert durch Wasser ihre Farbe nicht. Während sich das nach der franz. Pharm. dargestellte Präparat an der Luft rasch entfärbt, behalten die nach den beiden anderen Verfahren gewonnenen Jodwatten

1) Pharm. Ztg. 1898, No. 28 Abbldg. 2) Rép. de Pharm. 1898 291.

längere Zeit ihre Färbung. Schwefelsäure färbt Jodwatte der franz. Pharm. grünlichblau, welche Farbe nach einigen Minuten in Blau übergeht. Mit Jodtinctur bereitete Watte wird sofort blau, und die aus angefeuchteter Watte erhaltene Jodwatte wird ebenfalls sofort blau, nach einiger Zeit jedoch etwas violett gefärbt. Zinkchlorid färbt alle drei Präparate blau.

Werthbestimmung der Dermatolgaze. Nach Firbas[1]) genügt es, in der Asche der Dermatolgaze den Gehalt an Wismuth zu ermitteln, aus welchem dann die Wismutsubgallatmenge — das Dermatol — berechnet wird. Verschiedene Muster des letzteren (aus Höchst, von Gehe, Merck) lieferten 54,41 bis 55,27 % Wismutoxyd, wonach auf 1 Th. Dermatol im Mittel 0,55 Th. Wismuthoxyd kommen. Die quantitative Wismuthbestimmung geschieht auf maassanalytischem Wege nach dem Verfahren von Pattison Muir und Robbs, welchem die Bildung des Kalium-Wismuthoxalates: $BiK(C_2O_4)_2$ zu Grunde liegt. Firbas äscherte die Dermatolgaze ein, löste den Glührückstand in möglichst wenig verdünnter Salpetersäure, gab dann einen Ueberschuss von starker Essigsäure und schliesslich Normal-Kaliumoxalatlösung hinzu, bis letztere keine Fällung mehr erzeugte und etwas vorwaltete. Am besten wird die Fällung in einem Maasskolben vorgenommen, dieser danach bis zur Marke aufgefüllt, von der durchgeschüttelten und geklärten Flüssigkeit ein gewisser Theil durch ein trockenes Filter abfiltrirt und darin der Oxalsäureüberschuss mittelst Kaliumpermanganat zurücktitrirt. Die verbrauchte Kaliumoxalatmenge rechnet man auf das Wismuthdoppelsalz bezw. auf Wismuthoxyd um. Kennt man den Aschegehalt der verwendeten hydrophilen Gaze, so bedarf es zur Bestimmung des Wismutoxydgehaltes nur der Einäscherung der Dermatolgaze; von dem Glührückstande ist natürlich obige Aschemenge abzuziehen.

Jodoformbestimmung in Jodoformgaze. Giulio Morpurgo[2]) empfiehlt folgende verblüffend einfache Methode, die aber, wie auch der Autor zugiebt, keine absolut zuverlässig quantitative ist. Er benutzt ein Becherglas, das möglichst genau durch eine Porcellanschaale geschlossen werden kann, wiegt 10 g der Jodoformgaze ab und befeuchtet sie in dem Glase mit ein wenig Wasser, befestigt zwischen Glas und verschliessender Porcellanschaale ein Stück vorher bestens über Chlorcalcium ausgetrockneten und gewogenen Filtrirpapiers und erwärmt unter bester Abkühlung der Porcellanschaale mit Eis im Wasserbade. Das Jodoform verflüchtigt sich in der Wärme und condensirt sich in dem Filtrirpapier, welches dann ebenso wie vorher über Chlorcalcium getrocknet und gewogen wird. Die Gewichtszunahme stellt den Jodoformgehalt von 10 g Gaze dar.

Untersuchungen über die Haltbarkeit der Jodoformgaze. Im chemischen Laboratorium des Allgemeinen österreichischen Apo-

1) Zeitschr. d. a. österr. Apoth.-Ver. 1898. 791.
2) Giornale di Farmacia di Trieste

theker-Vereins sind folgende Versuche über die Haltbarkeit der Jodoformgaze von Schacherl und Jahoda[1]) gemacht worden. Von einem Stück frisch bereiteter 10 %iger Jodoformgaze wurden 22 Packete von je 1/4 m hergestellt und zwar in der Weise, dass eine Hälfte in zugeklebten Cartons, die andere Hälfte in der Patent-Verpackung der Firma Kahnemann & Krause aufbewahrt und allmonatlich untersucht wurden. Zur Analyse wurde in allen Fällen der querdurchschnittenen Rolle ein Mittelstück entnommen und geprüft, wobei folgende Ergebnisse gefunden wurden:

Carton-Packung		Patent-Packung	
Datum	Gaze : Jodoform	Datum	Gaze : Jodoform
25. 2. 1897	100 : 10,57	24. 2. 1897	100 : 8,03
7. 4. 1897	100 : 9,44	8. 4. 1897	100 : 11,25
10. 5. 1897	100 : 9,86	14. 5. 1897	100 : 12,03
9. 6. 1897	100 : 8,53	11. 6. 1897	100 : 10,65
14. 7. 1897	100 : 10,72	15. 7. 1897	100 : 10,46
17. 8. 1897	100 : 8,63	16. 8. 1897	100 : 10,30
19. 9. 1897	100 : 9,31	20. 9. 1897	100 : 9,21
13. 10. 1897	100 : 8,98	14. 10. 1897	100 : 11,50
8. 11. 1897	100 : 8,33	9. 11. 1897	100 : 9,52
7. 12. 1897	100 : 9,53	7. 12. 1897	100 : 10,90
8. 1. 1898	100 : 8,69	9. 1. 1898	100 : 9,09

Aus diesen Zahlen geht klar hervor, dass bei letzterer Verpackung ein Verlust durch Verdunsten nicht stattfindet; es scheint aber auch practisch undurchführbar zu sein, ein durchaus gleichartiges Product herzustellen.

Jodoformgaze unter dem Einfluss der Zeit und des Verpackmaterials. Folgende Tabelle, die M. Astruc[2]) giebt, dürfte allemein interessiren:

Procentgehalt an Jodoform:	17,6		8,94		18,5	
verpackt in	nach 5 bis 12 Monaten enthielt die Gaze					
Staniol	17,5	17,32	8,32	8,65	18,50	18,39
Paraffinpapier	17,42	17,20	8,15	8,04	18,52	18,36
Pergamentpapier	15,87	15,75	8,37	8,23	16,60	16,60

Diese Zahlen sprechen für die Vorzüge der Staniolpackung.

Verpackung der Jodoformgaze. Von A. Adler[3]). Die böhmische Statthalterei hat verfügt, dass Verbandstoff-Fabrikanten und -Händler, insbesondere auch Apotheker ihre Jodoformgaze, um sie vor Jodoformverlust zu schützen, in einer undurchdringlichen Umhüllung, am besten in luftdicht verschlossenen Glas- oder Blechbehältern, aufbewahren sollen. Ferner soll von Zeit zu Zeit eine Nachprüfung des Gehalts an Jodoform stattfinden und der dann ermittelte Procentgehalt auf der Umhüllung vermerkt werden. Dieser Erlass bringt, was die Vorschriften über die Verpackung betrifft, nichts principiell Neues, da bereits die österreichische Arzneitaxe 1896 die Verpackung in luftdicht verschlossenen Cartons vorschrieb. Wie die Erfahrung lehrte, erwies sich diese Ver-

1) Zeitschr. des allg. österr. Apoth.-Ver. 1898, S. 241.
2) Journ. de Pharm. et de Chim. 1897, VI., 252.
3) Zeitschr. allg. österr. A.-V. 1898, S. 28.

packung jedoch als ungenügend, um das Ausbleichen der Gaze zu verhindern. Auch mit Glas- und Blechbehältern würde man vielfach ähnliche Wahrnehmungen machen, falls man nicht auch den sonstigen Verpackungsmodus reformirt. Wenn luftdicht schliessende Emballagen erfahrungsgemäss das Ausbleichen nicht verhindern können, so ist der Grund in dem mehr oder minder grossen leeren Luftraum zu suchen, der sich im Innern der Verpackung befindet. Dieser ermöglicht das Entweichen des Jodoforms aus der Gaze. Die Aufgabe einer rationellen Verpackung besteht deshalb nicht lediglich darin, die Gaze gegen die Luft von aussen abzuschliessen, sondern inbesondere auch darin, den Luftraum im Innern auf ein Minimum zu reduziren. Verf. weist ferner darauf hin, dass bei der verlangten Nachprüfung durch das Oeffnen der Verpackung und die Schwierigkeit der Wiederherstellung eines correcten Verschlusses Verluste an Jodoform unvermeidlich sind.

Zur Sterilisation von Mullbinden. Ein überaus einfaches Verfahren der Sterilisirung von Mullbinden giebt Hellat[1]) an, welches nach den bacteriologischen Untersuchungen von Ucke zwar den Stoff nicht vollständig keimfrei macht, aber doch für das practische Bedürfniss ausreicht. Es werden die Bindenstreifen mit Wasser befeuchtet, aufgerollt und alsdann mehrere Male über eine Flamme oder ein Kohlenfeuer gezogen, so dass jeder Theil von der Hitze getroffen wird.

Solaverband[2]). Dehnbare Cretonne-Binden mit klebendem Ende. (D. R. G. M. 84034.) Zur Heilung von Unterschenkelgeschwüren und Varicen hat man mit gutem Erfolge Heftpflasterverbände bei solchen Patienten angewendet, welchen ein länger dauerndes Hochlegen und Ausruhen des erkrankten Beines nicht möglich war. Dennoch hat auch der Heftpflasterverband zwei Nachtheile, da er erstens die Luft von dem erkrankten Gliede vollständig absperrt, wodurch die Haut leidet und da zweitens das Abnehmen der Heftpflasterstreifen, besonders an behaarten Theilen der Haut, dem Patienten Schmerzen verursacht. Es sind nun diese beiden Uebelstände durch eine einfache Aenderung der Heftpflasterstreifen vollständig beseitigt worden. Die dehnbaren Cretonne-Binden sind nur an einem Ende ca. 6 cm weit mit Klebstoff versehen, während der übrige Theil des Streifens frei von Klebmasse und daher vollständig porös und luftdurchlässig ist. Beim Umlegen eines Streifens um das betreffende Glied fixirt man zunächst das ungummirte Ende mit dem Zeigefinger der einen Hand auf der Haut, während man mit der anderen den Streifen um das Glied herumlegt und bei kräftigem Anziehen das letzte mit Klebstoff versehene Ende auf den Stoff selbst festklebt. Dann folgt event. ein zweiter Streifen in der bekannten dachziegelförmigen Anordnung und so fort. — Der Sola-Verband wird von der Firma Paul Hartmann in den Handel gebracht.

Verbandpapiere. An Stelle der gebräuchlichen antiseptischen

1) Sem. méd. 1898. 2) Apoth. Ztg. 1898. 158.

Verbandstoffe hat Bedoin [1]) imprägnirtes Seidenpapier, sogen. Cigarettenpapier, zu chirurgischen Zwecken empfohlen. Er giebt für dasselbe folgende Vorschriften: *Karbolsäurepapier:* Man bestreicht das Papier mit einem geschmolzenen Gemisch aus Acid. carbolic. 1,0 Paraffin. solid., Vaselini ãã 2,0. *Salicylsäurepapier:* Man taucht das Papier in eine Mischung aus Acid. salicyl 1,0 Paraffin solid., Vaselini ãã 50,0. *Sublimatpapier:* Man tränkt Fliesspapier (nicht Seidenpapier!) mit einer Lösung von 2,0 Sublimat in 1000,0 Spiritus (45 %) und 50,0 Glycerin, oder man lässt das Papier sich mit einer heissen Lösung von 2,0 Sublimat in 1000,0 Wasser und 50,0 Glycerin sättigen und hängt es dann zum Trocknen auf. *Blutstillendes Papier:* Man tränkt das Seidenpapier mit einer Lösung von 1 g Alaun in 18 g Liquor ferri sesquichlor. Bei Anwendung von Fliesspapier bedient man sich einer heissen Lösung von Alumin. sulfuric. 2,0, Alumin. ust., Acid. benzoic. ãã 1,0, Liqu. ferri sesquichlor. 6,0 Aqu. dest. 4,0. *Antiseptisces Heftpapier* an Stelle von Empl. anglic. wird aus Seidenpapier mit folgender Lösung dargestellt: Acid. salicylic. 1,0 Gummi arabic. 45,0 Aqu. dest. 55,0.

Sichere Sterilisirung von Katgut; von Oskar Bloch [2]). Das Rohkatgut wird zuerst mit warmem Seifenwasser mit Hilfe einer Bürste gereinigt, darauf in reinem warmen Wasser abgespült, bis das Wasser vollkommen klar ist. Sodann werden die Fäden auf in Form eines dreiseitigen Prismas miteinander verbundene Glasstücke aufgerollt (nicht auf Spulen), um der Flüssigkeit so viel wie möglich Contact mit den Fäden zu bieten. Diese mit dem Katgut umwickelten Prismen werden in ein grosses Cylinderglas mit 5 %iger Karbollösung gesetzt und wohlverschlossen 48 Stunden darin gelassen. Nach dieser Zeit sind die Fäden von der Lösung vollständig durchdrungen. Man achte darauf, die Fäden nicht zu dicht übereinander aufzurollen, zwei Lagen übereinander, mehr nicht, damit ja die Karbollösung überall freien Zutritt zu denselben habe. Nach zwei Tagen sind die Fäden hinlänglich von der Lösung durchdrungen und keimfrei. Sodann wickelt man die Fäden auf an den Rändern leicht gezähnte kleine Glasplatten, welche vorher durch Einlegen in kochendes Wasser sterilisirt worden sind. Die Abwickelung von den Prismen und das Aufwickeln auf die Glasplatten nimmt man mit gut desinficirten Händen in 3 %iger Karbollösung vor. Die mit dem Katgut umwickelten Spulen hebt man in gut verschlossenen Glasgefässen in 5 %igem Phenol zum Gebrauche auf.

Antiseptische Nähseide und antiseptisches Katgut stellt R. Tomalla [3]) dar, indem er dieses Nähmaterial sterilisirt und in Gelatineformalinlösung taucht. Nach einiger Zeit nimmt man die Fäden heraus, trocknet in sterilem Raume und wickelt auf. Näht

1) L' Union pharm. 1898. 6.
2) Revue de Chir. 1898, V.; durch Ther. d. Gegw. 1898, S. 519.
3) Berl. klin. Wochschr. 1898, S. 334.

man nun mit derartig zubereiteten Fäden, dann löst sich die Gelatine im Stichkanal auf, Formalin wird frei und etwaige vor der Operation auf das Nähmaterial gekommene Bacterien werden durch das frei gewordene Formalin vernichtet.

Sterilisation von Catgut. Nach Keen[1]) taucht man Catgut in Aether — feinen 24 Stunden und dicken 48 Stunden lang —, dann 7 bis 15 bis 20 Minuten in eine Lösung von 2,4 g Sublimat und 12 g Weinsäure in 360 g 95 %igen Alkohol. Hierauf kommt derselbe in eine Lösung von 0,0075 g Palladiumchlorür in 950 cc 95 %igen Alkohol, um dann gebrauchsfertig und unbegrenzt haltbar zu sein.

Weiche, elastische Katheter zu sterilisiren gelingt nach L. Wolff[2]) mit 5 %igem Formalinglycerin, indem man dieses in eine Glasröhre von 3 cm Durchmesser einfüllt und darin die gebrauchten Catheter einen Tag verweilen lässt. Alsdann bringt man die Instrumente in mit reinem Glycerin angefüllte Glasröhren.

Luftkissen aus japanischem Lackpapier[3]). Vor einiger Zeit sind aus Japan Luftkissen in den Handel gebracht worden, die aus dem bekannten langfaserigen und weichen Reispapier, das in Japan zur Herstellung von allen möglichen Gebrauchsgegenständen benutzt wird, angefertigt sind. Die Luftkissen sind derartig hergestellt, dass einige Blätter Reispapier durch Baumharz aufeinandergeklebt und zusammengepresst werden, worauf die Aussenfläche mit einer mehrfachen Schicht des braunrothen japanischen Lackes überzogen wird, mit dem die Japaner seit Jahrhunderten ihre wundervollen Lackmalereien anfertigen. Die Kissen sind absolut luftundurchlässig, geschmeidig, federleicht und auffallend widerstandsfähig. Sie vertragen, wie P. Jacobsohn durch zahlreiche Versuche festgestellt hat, eine dauernde Belastung von 150 kg; auch scheint die Haltbarkeit eine gute zu sein.

Aseptische Handschuhe. Zum Gebrauch bei aseptischen Operationen empfiehlt Menge[4]) paraffindurchtränkte Handschuhe, welche er sich in folgender Weise herstellt: Zwirnhandschuhe werden erst gut getrocknet, nach einander mit absolutem Alkohol und reinem Xylol behandelt und alsdann etwa 15 Minuten in einer leicht erwärmten Lösung von 10 g Paraffin auf 100 g Xylol gehalten, worauf man sie ausdrückt und abermals trocknet. Solche Handschuhe sind geschmeidig, für Flüssigkeiten wenig durchlässig und können in Wasserdampf sterilisirt werden.

---

1) Sem. medic. 1898. 2) D. Med. Ztg. 1897. S. 1028.
3) Ver. Beil. d. Deutsch. med. Wochenschr. 1898. S. 50.
4) Münch. med. Wochenschr. 1898.

V. Medicinische Chemie.

Die Conservirung des Harnes für den Versand geschieht nach G. Buchner [1]) am besten durch Thymol- oder Chloroformzusatz. Die centrifugirten Harnsedimente conservirte Buchner am besten mit der Hayem'schen Lösung: 1 g Kochsalz, 5 g Natriumsulfat und 0,5 g Sublimat in 200 cc Wasser. Bei Verwendung von Formaldehyd (2—10 %) als Conversirungsmittel erhält der Harn reducirende Eigenschaften.

Ueber den Einfluss von Arzneimitteln auf die Ergebnisse der Harnanalyse äusserte sich Bardach [2]) dahin, dass in salpeterhaltigem Harn die Stickstoffbestimmung weder nach Kjeldahl, noch nach der Jodlbaur-Förster'schen Modification der Kjeldahl'schen Methode mit Sicherheit auszuführen ist. Bardach hat für diesen Zweck eine eigene Methode ausgearbeitet. Die Harnstoffbestimmung nach Liebig wurde durch Chlorammonium durch Verzögerung der Endreaction beeinträchtigt. Bezüglich der Harnsäurebestimmung nach Salkowski prüfte Verf. den Einfluss von Jodkalium, Piperazin und Lysidin, fand aber, dass die üblichen Dosen dieser Arzneimittel ohne wesentlichen Einfluss auf das Resultat waren. Der Einfluss einer Tannin- oder Gallussäuremedication auf die Beschaffenheit des Harnes wurde von E. Harnack [3]) studirt. Er fasst die Ergebnisse eingehender Untersuchungen über die nach Tannin- und Gallussäurefütterung im Harn ausgeschiedenen Substanzen etwa wie folgt zusammen: Bei Anwendung der üblichen arzneilichen Dosen von Tannin oder Gallussäure geht nur sehr wenig Gallussäure in den Harn über, der grösste Theil wird durch die Fäcalmassen ausgeschieden. Wahrscheinlich zersetzt sich die Gallussäure im Harn allmählich, woraus sich die öfters constatirte Gegenwart von Pyrogallol in demselben erklärt. Im Laufe des Stoffwechsels, d. h. im Körper selbst, entsteht aus Gallussäure kein Pyrogallol. Nach Fütterung von freiem Tannin lässt sich dasselbe im Harn kaum sicher nachweisen, wohl aber bei Einführung frisch hergestellter Alkalitannatlösung.

---

1) Münch. med. Wschr. 2) Ztschr. f. analyt. Chem. 1897. 12.
3) Ztschr. f. phys. Chem. XXIV. 1.

Zur Zuckerbestimmung im Harne; von W. Schlosser [1]).

Zur *Bestimmung des Zuckers* hatte Pavy, wie von E. Polenske [2]) mitgetheilt wurde, anstatt der alkalihaltigen eine ammoniakalische Kupferlösung benutzt, welche hinreichend Ammoniak enthielt, um das gebildete Kupferoxydul in Lösung zu halten. Diese Methode wurde von Peska noch verbessert und namentlich zur Bestimmung des Zuckers im Fleisch angewendet. Die nähere Beschreibung dieses Verfahrens findet sich in diesem Berichte in der folgenden Abtheilung, Chemie der Nahrungs- und Genussmittel, unter „Fleisch und Fleischwaaren" angegeben. In diabetischen Harnen wurden nach Peska's Methode mit gutem Erfolge eine Anzahl von Zuckerbestimmungen ausgeführt. Zuckerreiche Harne, die, um sie 0,5 %ig zu machen, mit der drei- und mehrfachen Menge Wasser zu verdünnen sind, werden durch die ammoniakalische Kupferlösung schon hinreichend entfärbt; zuckerärmere Harne werden dann, wenn die Farbe störend wirkt, in gleicher Weise mit Kohle und Ammoniak behandelt wie die Fleischauszüge. Weil der Harn sehr zuckerreich sein kann, ist bei dem ersten Versuch, der zur Ermittelung des annähernden Zuckergehaltes dient, die Vorsicht geboten, mit nur einem cc Harn zu beginnen und dessen Wirkung 2 Minuten lang abzuwarten. Nach Untersuchungen von Baumann und Wedensky enthält normaler Harn im Mittel 0,09 % Glycose. Ausser derselben sind im Harne stets geringe Mengen anderweitige reducirende Substanzen enthalten, deren Summe sich durch die Peska'sche Titrirmethode feststellen lässt, wodurch ein Mittel an die Hand gegeben ist, verdächtige Harne leicht zu erkennen. In einer Anzahl von normalen Harnen wurden 0,09 bis 0,163 %, in einem anderen sogar 0,3 % auf Glycose berechnete reducirbare Substanz gefunden. Die von Polenske angestellten Versuche führen zu dem Ergebnisse, dass auch bei Harnen die Methode von Peska unter sich besser übereinstimmende Resultate ergiebt, als die gewichtsanalytische, mit der sie in Bezug auf die gefundenen Werthe keine nennenswerthen Unterschiede zeigt.

Zur quantitativen *Bestimmung des Zuckers* im Harn empfiehlt *Wm. C. Alpers* [3]) eine Methode, welche darin besteht, dass die durch die Vergährung des Harnes entstehende Kohlensäure nicht volumetrisch bestimmt wird, sondern in einem Liebigschen Kaliapparate, wie er für die Elementaranalyse gebraucht wird, aufgefangen und gewogen wird.

Ein neues Gährungssaccharometer beschrieb Theodor Lohnstein [4]). Das bisher gebräuchliche Einhorn'sche Saccharometer liefert wegen der völligen Vernachlässigung der Kohlensäureabsorption durch Wasser und wegen der völlig unzureichenden und

---

1) Pharm. Centralh. 1898. 259.
2) Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamte XIV. 149.
3) Pharm. Centralh. 1898. 619.
4) Berl. klin. Wochenschr. 1898. 39. Pharm. Ztg. 1898. Abbldg.

ungenauen, empirischen Theilung der Scala des Saccharometers vielfach ungenügende Resultate. Verf. hat nun, von dem Bedürfniss der Practiker für directe Ableseapparate ausgehend, einige kleine, aber wesentliche Aenderungen an dem Einhorn'schen Apparate vorgenommen, so dass der Zuckergehalt des Urins ebenfalls nach der Vergährung direct an der Scala abzulesen ist. Die Manipulation mit dem Apparat ist die folgende: In dem dem Apparat beigegebenen Reagensglase wird der Urin abgemessen und ein Kügelchen Hefe durch Schütteln hierin suspendirt. Nachdem der den einen Schenkel verschliessende Stöpsel so gestellt ist, dass die Röhre mit der äusseren Luft communicirt, wird der Urin in den offenen Schenkel des Saccharometers gefüllt, controlirt, ob der Nullpunkt richtig einsteht, der Stöpsel geschlossen und das zum Absperren dienende, dem Apparat ebenfalls beigegebene Quecksilber in denselben eingefüllt. Nachdem der ganze Apparat in warmem Wasser auf 35—40° C. angewärmt wurde, ist nach Beendigung der Gährung der Zuckergehalt direct an der Scala abzulesen. Direct verwendbar ist der Apparat für Urine, die weniger als 1% Zucker enthalten; bei höherem Zuckergehalt ist entsprechende Verdünnung in dem Reagensrohre des Apparates vorzunehmen. Die Gährung und Ablösung soll möglichst bei der für den Apparat gültigen Normaltemperatur von 30° C. erfolgen. Die practische Neuerung ist von der Firma R. Kallmeyer & Co. in Berlin N zu beziehen.

Lackmustinctur als Reagens auf Glycose. In gleicher Weise wie verschiedene andere Farbstoffe, z. B. Methylenblau und Indigo, wird nach Beobachtung von A. M. Julhiard[1]) auch Lackmus durch Glycose beim Erhitzen in alkalischer Lösung reducirt. Diese Reaction kann in folgender Weise zum Nachweise von Zucker im Harne benutzt werden: Nach Zusatz von etwas Soda und einigen Tropfen Lackmustinctur wird der Harn aufgekocht, worauf derselbe bei Anwesenheit von Zucker eine schmutziggelbe Farbe annimmt, während zuckerfreier Harn schön blau bleibt. Noch deutlicher wird der Farbenumschlag, wenn man den Niederschlag absitzen lässt, wobei die ursprüngliche gelbe Farbe des Harnes besonders schön hervortritt, doch darf man nicht zu lange warten, weil der reducirte Lackmusfarbstoff bei der Berührung mit der Luft allmählich wieder blau wird.

Zur Prüfung diabetischen Harnes bedient sich L. Bremer[2]) folgender Probe: Man giebt in ein trockenes Reagensglas 10 cc normalen Harn, in ein anderes ebensoviel des vermuthlich diabetischen Harnes und schüttet inmitten jeder Flüssigkeitsoberfläche etwa 0,001 g gepulvertes „Methylviolett 5 B Merck" auf. Es soll bei frischem, normalem Harne der Anilinfarbstoff auf der Oberfläche schwimmend verweilen, nur kleine violette Wölkchen sollen in der Flüssigkeit erscheinen, die bei sanftem Schütteln wieder verschwinden, wobei der Farbstoff in Klümpchen im Harne

1) Rép. de Pharm. 1898. 201. 2) Wien. med. Pr. 1898. 635.

schwimmt. Diabetischer Harn soll dagegen in wenigen Secunden eine blaugefärbte Schicht an seiner Oberfläche zeigen und diese Färbung beim Schütteln durchweg annehmen. Die Probe ist bei Körpertemperatur anzustellen und soll auf der Abwesenheit gewisser reducirender Körper im diabetischen Harne beruhen. Positiv soll die Probe mit letzterem bei etwa 1,030 spec. Gew. ausfallen, während Polyurie, Diabetes insipidus, diuretische Mittel, viel Alkohol- und Biergenuss unsicheres Ergebniss liefern.

Zum Nachweise des Harnzuckers mittelst Methylenblau. A. Fröhlich[1]) weist auf die Fähigkeit des normalen, zuckerfreien Harnes hin, für sich schon Methylenblau zu reduciren, wohl infolge seines Gehaltes an Farbstoffen und gepaarten Glycuronsäuren. Dieser störende Umstand wird beseitigt dadurch, dass man 10 cc Harn erst mit 5 cc concentrirtester Bleiacetatlösung, dann nach kurzem Schütteln mit 5 cc concentrirtem Bleiessig behandelt; dunkel gefärbte Harne schüttelt man anstatt mit Lösung direct mit gepulvertem Bleiacetat. Werden gleiche Raumtheile Harnfiltrat und zum Sieden erhitzte Methylenblaulösung (1 : 300 + $^1/_5$ 10 $^0/_0$ige Kalilauge) gemischt, so darf, wenn Zucker vorhanden ist, die Mischung nach dem Filtriren nur noch schwach gelblich gefärbt erscheinen.

Bleiperoxyd zur Erleichterung des Eiweissnachweises in trüben Harnen. Um auch in bereits theilweise zersetzten Harnproben, deren trübes Aussehen die Auffindung geringer Eiweissmengen mittelst der gewöhnlichen Reagentien sehr erschwert, diesen Nachweis sicher führen zu können, empfiehlt Loubiou[2]) sich in folgender Weise des Bleiperoxydes zu bedienen: 10 cc Harn werden mit Phenolphthaleïn und Natronlauge bis zur schwachen Rothfärbung neutralisirt, darauf mit 1 bis 1,5 g Bleiperoxyd versetzt, geschüttelt und filtrirt. In dem völlig klaren Filtrate kann das Albumin in bekannter Weise mit dem Tanretschen Reagens nachgewiesen werden. Auch zur quantitativen Bestimmung nach einer der gebräuchlichen Methoden kann das Filtrat direct benutzt werden, wobei gleiche Resultate erhalten werden wie bei nicht mit Blei behandelten Harnen. Maganperoxyd wirkt weniger günstig.

Der Nachweis von Eiweiss im Harn lässt sich nach Alpers[3]) mittelst Quecksilbersuccinimidlösung schnell und sicher vornehmen. Man säuert den Harn mit Salzsäure an und fügt ein gleiches Volumen 1 $^0/_0$iger Quecksilbersuccinimidlösung hinzu. Bei Gegenwart von Eiweiss zeigen sich sehr bald weisse Wolken in der Flüssigkeit, die noch bei einer Verdünnung von 1 : 150000 deutlich bemerkbar sind.

Persulfate zum Eiweiss-Nachweise im Harne. Auf Grund einer Beobachtung, welche gezeigt hatte, dass die Eiweissstoffe

1) Chem. Ztg. 1898. 45. 2) Rép. de Pharm. 1898. 394.
3) Chem. Centralbl. 1898. II. 12.

durch Alkalipersulfate aus dem Blute abgeschieden werden können, versuchte C. Strzyzowski[1]) in gleicher Weise mit Erfolg die Ausfällung von Harneiweiss, wozu sich eine 10%ige wässerige Ammoniumpersulfatlösung am besten eignete, bezw. am empfindlichsten sich erwies. Man verfährt wie bei Heller's Probe, indem man den Harn in einem Reagensglase mit der Persulfatlösung unterschichtet. Das Auftreten der weissgrauen Eiweisszone soll noch in einer Verdünnung 1 : 100000 stattfinden. Gleichzeitig vorhandene Gallenfarbstoffe ertheilen der Zone eine grüne Farbe. Peptone oder Urate sollen von Alkalipersulfaten nicht ausgefällt werden, was ein Vortheil gegenüber der Esbach'schen bezw. Heller'schen Probe wäre. Die Eiweissgerinnung, welche in saurem wie in alkalischem Harne mittelst Alkalipersulfat eintritt, denkt sich Verf. durch freigewordenen Sauerstoff: $M_2S_2O_8 + H_2O = 2MHSO_4 + O$ veranlasst, weil das gebildete saure Alkalisulfat in vorliegender Verdünnung auf das Eiweiss nicht einwirkt.

Zum Nachweise der Albumosen im Harne. Eine erhöhte Bedeutung als klinisches Symptom hat nach dem Laboratoriumsberichte von M. & Ad. Jolles[2]) in Wien die Albumosurie erlangt, auch deshalb schon, weil neuere Untersuchungen zweifellos ergeben haben, dass echtes Pepton im Harne nicht vorkommt. Nun sind aber die gebräuchlichen Verfahren zum Nachweise der Albumosen in Urobilin-haltigem Harne nicht zuverlässig, und ebensowenig die Enteiweissung des Harnes mit Natriumacetat- und Eisenchloridlösung, wobei primäre Albumosen mit ausgefällt und der Farbstoff nicht völlig entfernt werden. Verhältnissmässig am brauchbarsten und für klinische Zwecke empfindlich genug erwies sich folgendes Enteiweissungs-Verfahren: Man schüttelt 10 cc eiweissarmen Harn mit etwas Blutkohle kräftig durch, filtrirt, fügt dem Filtrate 2 Tropfen Bleiessig (in einer Lösung von 20 g Bleiacetat in 100 g Wasser sind 10 g reines Bleioxyd aufzulösen), hinzu, schwenkt um und filtrirt nochmals. Von eiweissreichem Harne (mehr als 0,1 % enthaltend) versetzt man 10 cc zunächst mit einigen Tropfen 10%iger Essigsäure, lässt aufkochen, neutralisirt mit einigen Tropfen 10%iger Natronlauge, schüttelt mit etwas Blutkohle gut durch, filtrirt und versetzt nun das Filtrat mit 2 Tropfen Bleiessig. Nach nochmaligem Filtriren kann jetzt mit der fast ganz farblosen Flüssigkeit die Biuretreaction angestellt werden.

Eine neue Methode zum Nachweis von Albumosen im Harn, welche die bisher beobachteten Fehlerquellen ausschliessen soll, beruht nach Ivar Bang[3]) auf der Anwendung von Ammonsulfat als Fällungsmittel. Das Princip der Methode besteht darin, dass man den mit Am_2SO_4 gesättigten Harn centrifugirt. Man verfährt etwa wie folgt: 10 cc Harn werden mit 8 g Am_2SO_4 in einem Reagensglase erhitzt, bis Alles gelöst ist und dann einen Augenblick aufgekocht. Danach wird die heisse Flüssigkeit, oder man

1) Schweiz. Wschrft. f. Chemie und Pharm. 1898. 545.
2) Pharm. Chlle. 1896, 37, 432. 3) D. med. Wochenschr. 1898. No. 2.

kann auch die Probe erkalten lassen, wenn die Am_2SO_4-Menge so gewählt ist, dass das Salz bei gewöhnlicher Temperatur in der Lösung erhalten bleibt, in ein Centrifugenrohr gegossen und ca. $^1/_2$—1 Minute centrifugirt. Die Flüssigkeit wird abgegossen und der Bodensatz mit Alkohol zerrieben. Die alkoholische Lösung wird abgegossen, den Rückstand löst man in wenig Wasser, kocht und filtrirt, und im Filtrat macht man die Biuretreaction. Wenn der Harn sehr viel Urobilin enthält, d. h. mit $ZnCl_2$ und Ammoniak eine starke Fluorescens giebt, empfiehlt es sich, die wässerige Lösung zuletzt mit Chloroform auszuschütteln, das Chloroform abzupipettiren, und jetzt kommt die Biuretreaction. Auf diese Weise ausgeführt, kann man mit der Reaction eine Albumosenmenge von 1:4000—5000 nachweisen, gleichgültig, ob man Chloroform anwendet oder nicht. Je mehr Harn in Anwendung genommen wird, um so schärfer tritt die Reaction ein.

Vereinfachung des Nachweises von Pepton im Harne. Während der Nachweis von Pepton in eiweissfreiem Harne auf Grund der Vorschläge von Posner und Salkowski in wenigen Minuten mit 10 cc Harn ausgeführt werden kann, gestaltet sich derselbe zu einer recht umständlichen Operation, sobald Eiweiss zugegen ist. Aus oben angeführten und noch anderen Gründen suchte E. Freund[1]) die Reaction einfacher und genauer zu gestalten. Nach seinen Versuchen gelingt es, den Harn durch Zusatz geringer Mengen von Bleizuckerlösung völlig frei von Nucleo-Albuminen, Eiweiss und Protalbumosen zu erhalten. Bei eiweissarmen Harnen, welche unter 0,1 % Eiweiss enthalten, genügt ein einfacher Zusatz von 2 Tropfen 10 %iger Bleizuckerlösung zu 10 cc Harn. Bei grösserem Eiweissgehalt, bis zu 3 %, kocht man den Harn nach Zusatz eines Tropfens 20 %iger Essigsäure auf, neutralisirt mit 1 bis 2 Tropfen 20 %iger Natronlauge und fällt dann mit 2 bis 3 Tropfen 10 %iger Bleizuckerlösung. Das klare Filtrat giebt weder mit Essigsäure und Ferrocyankalium, noch beim Aufkochen eine Trübung, ausserdem ist es ziemlich frei von den Farbstoffen des Harns und eignet sich sehr gut zur directen Ausstellung der Biuretreaction. Falls mit Ferrocyankalium dennoch eine Trübung eintreten sollte, ist zu viel Bleizucker angewendet worden und eine neue Probe mit geringeren Mengen vorzunehmen. Die Brauchbarkeit der Methode wurde an Harnproben, die mit wechselnden Mengen Pepton versetzt waren, constatirt. Noch bei einem Gehalt von 1:10000 ergab die Biuretreaction ein deutliches Resultat, während die Grenze der Erkennbarkeit bei 1:12000 liegt.

Den Nachweis von Nucleohiston im Harn führt A. Jolles[2]) in nachstehender Weise: 50—100 cc des eiweissfreien Harnes werden mit 4 %iger Essigsäure unter Umrühren schwach angesäuert. Hierauf setzt man Chlorbaryum (10 %) unter Umrühren so lange zu, bis keine Trübung mehr entsteht, und rührt das Gemisch

1) Wien. klin. Rundsch. 1898. 37.
2) Ztschr. f. phys. Chem. XXV. 3/4.

noch weiter um. Nach etwa halbstündigem Stehen hat sich der Niederschlag zu Boden gesetzt; man giesst die über dem Niederschlage stehende klare Flüssigkeit ab und bringt den Niederschlag auf ein Filter. Ohne auszuwaschen werden Niederschlag sammt Filter in ein Becherglas gebracht, mit 10 cc einer 10 %igen Salzsäure übergossen und mehrere Stunden (3—4) stehen gelassen. Hierauf setzt man, um eventuell vorhandenes Chlorbaryum, welches die später folgenden Reactionen störend beeinflusst, auszufällen, so lange festes Natriumcarbonat hinzu, bis Lakmuspapier Blaufärbung zeigt. Nunmehr wird filtrirt und das Filtrat in 2 Theile getheilt. Zu einem Theile setzt man etwas concentrirte Lauge, überschichtet mit verdünnter Kupfersulfatlösung und beobachtet die Biuretreaction. Den anderen Theil säuert man vorsichtig mit verdünnter Salzsäure an und setzt Ammoniak hinzu. Bei Gegenwart von Histon tritt eine deutliche Trübung ein. Bei eiweisshaltigen Harnen ist die Enteiweissung mittelst essigsauren Natrons und Eisenchlorid in der Wärme nicht geeignet, weil das Nucleohiston hierbei zum grössten Theile niedergeschlagen wird. Hingegen empfiehlt es sich, in eiweisshaltigen Harnen statt mit Chlorbaryum den Harn mit Kieselguhr zu versetzen, um den durch verdünnte Essigsäure hervorgerufenen Niederschlag nach dem Schütteln mit Kieselguhr besser zum Absetzen zu bringen. Niederschlag sammt Filter behandelt man hierauf mehrere Stunden mit verdünnter Salzsäure (1 %) und filtrirt. Das Filtrat wird mit Ammoniak versetzt, wobei neben mineralischen Substanzen auch das eventuell vorhandene Histon ausfällt. Der Niederschlag wird auf einem kleinen Filter gesammelt, dann in Essigsäure gelöst und in dieser Lösung das Histon durch Biuretreaction und eventuell die Coagulation in der Hitze nachgewiesen.

Gallenfarbstoff und Eiweiss im Harne weist Barral[1]) durch Unterschichten mit einer 20 %igen Aseptollösung (o-Phenolsulfosäure) nach. Bei Gegenwart selbst ganz geringer Mengen Eiweiss (5 mg im Liter Harn) entsteht an der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten ein weisser Ring. Bei Vorhandensein von Gallenfarbstoff bildet sich dabei ein grüner Ring, dessen Färbung sich länger als bei der Gmelin-schen Probe unverändert hält.

Eine neue Reaction auf Gallenfarbstoffe; von A. Gluzinski[2]). Wenn man die Lösung eines Gallenfarbstoffes nach Zusatz von einigen Tropfen Formalin mehrere Minuten kocht, so entsteht eine smaragdgrüne Farbe, die auf Zusatz von Mineralsäuren, z. B. Salzsäure, in amethystblau übergeht. Schüttelt man mit Chloroform aus, so nimmt dasselbe eine grüne Färbung an, nur, wenn es sich um eine Biliverdinlösung handelt, wird es amethystblau. Auch giebt das Biliverdin im Gegensatz zu den anderen Gallenfarbstoffen nach Zusatz von Formalin und Salzsäure zwei Absorptionsstreifen im Spectrum. Die Reaction empfiehlt sich besonders

1) Pharm. Ztschr. f. Russl. 1897. 961.
2) Wien. klin. Wochschr. 12, 1897, durch klin.-ther. Wochschr. 1898, S. 50.

für Harnuntersuchungen, zumal sie weit empfindlicher als die Gmelinsche Reaction ist. Harne, welche Blutfarbstoff enthalten, geben, mit Formalin und Salzsäure behandelt, einen rothen Chloroformauszug. Die Angabe von Gluzinski, dass eine Gallenfarbstofflösung, wenn man sie mit einigen Tropfen Formalin kocht, eine smaragdgrüne Farbe annimmt, die auf Zusatz von Salzsäure amethystblau wird, hat Jolles[1]) nicht bestätigt gefunden. Wenn Gluzinski zufällig in der einen oder anderen Galle mit Formalin eine smaragdgrüne Färbung beobachtet hat, so kann diese Reaction darauf zurückgeführt werden, dass in der betreffenden Galle Spuren höher oxydirter Gallenpigmente (violett oder blau) enthalten waren, die durch Reduction mit Formalin vorübergehend eine grüne Färbung zeigten. Für den speciellen Nachweiss von Gallenfarbstoffen im Harne ist die Probe von Gluzinski absolut ungeeignet.

Für den Nachweis von Gallenfarbstoff im Harn hat A. Jolles[2]) die bereits früher von ihm vorgeschlagene Methode vereinfacht und ihr folgende Fassung gegeben: Cirka 30—50 cc Harn werden in einem mit einem Glasstöpsel versehenen Glascylinder mit 3—5 cc Chlorbaryum (10 %) und 5 cc Chloroform versetzt und das Ganze mehrere Minuten kräftig geschüttelt. Alsdann lässt man den Cylinder etwa 10 Minuten stehen, wobei sich das Chloroform und der Niederschlag zu Boden setzen. Man verwendet mit Vortheil einen Schüttelcylinder von 15 mm lichter Weite und cirka 300 mm Höhe; unten ist der Cylinder konisch verjüngt, an welche Verjüngung eine birnenförmige, cirka 10 cc fassende Ausbauchung sich anschliesst, die in ein mit seitlich eingeschliffenem Glasstöpsel versehenes enges Rohr endigt. Die unten angebrachte konische Verjüngung trägt wesentlich dazu bei, dass der Niederschlag nicht an den Wandungen haften bleibt, sondern sich im unteren Theile, bezw. in der birnenförmigen Ausbauchung mit dem Chloroform gemeinsam absetzt, wobei beim Oeffnen des Hahnes Niederschlag und Chloroform leicht von der darüberstehenden Harnflüssigkeit getrennt werden können. Hierauf bringt man Chloroform und Niederschlag in eine kleine Porzellanschale, welche dann für einige Minuten auf ein kochendes Wasserbad gesetzt wird. Nach etwa 5—10 Minuten ist das Chloroform verdunstet, alsdann lässt man die Schale erkalten und lässt längs der Wandung 1—2 Tropfen einer concentrirten Salpetersäure, die etwa zu ein Drittel rauchende Salpetersäure enthält, herunterfliessen. Bei Gegenwart der geringsten Gallenfarbstoffmengen beobachtet man das Auftreten des charakteristischen grünen und blauen Ringes.

Reaction auf Gallenfarbstoffe im Harn. Krokiewicz und Batko[3]) empfehlen als sehr empfindliches Verfahren das folgende: Man giesst in eine Eprouvette je einen halben Cubikcentimeter

1) Wien. med. Bl. 1898, S. 188. 2) Wien. med. Wochenschr. 1898, 17. 3) Wien. klin. Woch. 1898, No. 8.

einer 1 %igen wässrigen Lösung von Sulfanilsäure und einer 1 %igen wässrigen Lösung von Natriumnitrit, fügt einen Tropfen Salzsäure hinzu, schüttelt um und verdünnt rasch mit destillirtem Wasser, bis die entstandene tiefviolette Farbe in eine amethystviolette übergeht. Zu dieser Reaction muss der Harn frisch sein, da beim Stehen an der Luft die im Harn vorhandenen Farbstoffe eine derartige Zersetzung erleiden, dass die Amethystfärbung nicht mehr zu Stande kommt.

Ueber neue Gallenfarbstoffe. Ausser den bis jetzt bekannten beiden Farbstoffen, dem Bilirubin und dem Biliverdin, von denen das letztere aus dem ersteren durch eine einfache Oxydation abgeleitet werden kann, stellten A. Dastre und N. Floresco[1]) die Existenz anderer intermediärer Verbindungen fest, welche sie Biliprasine nennen. Die erste derselben, das sog. Natriumbiliprasinat, ertheilt der Kälbergalle ihre gelbe Farbe, findet sich aber auch in anderen gelb gefärbten Gallen. Von dem Bilirubin unterscheidet es sich durch folgende Reactionen. 1) Durch Einleiten von Kohlensäure wird die gelbe Farbe in Grün umgewandet. 2) Ebenso wirkt Zusatz von Eisessig und der meisten anderen Säuren besonders bei Gegenwart von Alkohol. 3) Im Vacuum ist es unbeständig und entfärbt sich hier unter dem Einfluss des Lichtes. Es folgt daraus, dass aus gelber Galle, im Gegensatz zu der früheren Auffassung, ohne neue Oxydation grüne Galle entstehen kann. Der zweite der neuen Farbstoffe, das eigentliche Biliprasin, ist grün und bedingt die gewöhnliche Farbe frischer Ochsen- und Kaninchengalle. Zum Unterschiede vom Biliverdin kann das folgende Verhalten dienen. 1) Zusatz einiger Tropfen Alkali bedingt Gelbfärbung durch Bildung von Alkalibiliprasinat. 2) Im Vacuum geht es in gelbes Bilirubin über. Der neue gelbe Gallenfarbstoff ist demnach das Alkalisalz des als Säure aufzufassenden grünen Biliprasins. Die Salze werden aber bereits durch Kohlensäure zersetzt im Gegensatz zu Bilirubin und Biliverdin, welche die Kohlensäure aus Carbonaten austreiben. In Bezug auf den Grad ihrer Oxydation stehen die Biliprasine zwischen dem Bilirubin und Biliverdin, indem man bei gelinder Oxydation des Bilirubins mit alkoholischer Jodlösung erst zum Biliprasin und dann zum Biliverdin gelangt. Ebenso ist es bei der freiwilligen Oxydation an der Luft unter dem Einfluss von Licht und Wärme. Das Bilirubin ist also die ursprüngliche Substanz, aus welcher sich die anderen entwickeln; besonders bei neutraler oder saurer Reaction der Lösung geht dasselbe leicht in Biliprasin über, während alkalische Reaction die Beständigkeit des Bilirubins begünstigt. Die intermediären Producte, die Prasine, oxydiren sich dann weiter zu der definitiven Verbindung, dem Biliverdin. Wie diese Uebergänge sich im Organismus vollziehen, in welchem die Bedingungen, unter denen wir sie künstlich herbeiführen können, wie Anwesenheit des Lichtes und Sauerstoffs,

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1898, VII, 302.

fehlen, lassen die Verf. einstweilen unentschieden. Wahrscheinlich beginnt die Umwandlung in der Leberzelle und den Gallengängen, um sich in der Blase zu vollenden. Sie vermuthen die Anwesenheit eines besonderen oxydirenden Agens im Organismus, welches von der Leber in die Galle übergeht.

Untersuchungen über das Urobilin und die Gallenfarbstoffe von M. E. Lépinois[1]). Häufig ist es von grossem klinischen Interesse, das gleichzeitige Vorhandensein von Urobilin und Gallenfarbstoffen in derselben Flüssigkeit nachweisen zu können. In diesem Falle wird gewöhnlich nach folgender Methode geprüft: Man fällt sämmtliche Gallenfarbstoffe durch Ammoniumsulfat, welches dem durch einige Tropfen reiner Schwefelsäure angesäuerten Harn bis zur Sättigung zugesetzt wird, sammelt den entstandenen Niederschlag und behandelt ihn mit absolutem Alkohol. Die erhaltene Lösung giebt ein für Urobilin charakteristisches Spectrum und fluorescirt auf Zusatz von Chlorzink und überschüssigem Ammoniak. Diese Methode leidet an einer gewissen Umständlichkeit; der Verf. schlägt daher folgendes vereinfachtes Verfahren vor: In einem graduirten Röhrchen mischt man 5 cc Chlorzinklösung: 1 : 10, die nur gerade soviel HCl enthält, dass sie klar bleibt, mit 20 cc Harn und 4—5 cc verdünnten Ammoniaks 1 : 4 und filtrirt ab. Ist Urobilin vorhanden, so fluorescirt die alkalische Flüssigkeit und giebt ausserdem ein Spectrum, durch das man feststellen kann, ob normales Urobilin oder anormales von Fieberkranken vorliegt. Die etwa vorhandenen sonstigen Gallenfarbstoffe sind in dem Zinkniederschlag enthalten. Zu ihrem Nachweis vertheilt man den Niederschlag in einigen Cubikcentimetern destillirten Wassers und bringt ihn durch Essigsäure in Lösung. Letztere giebt dann mit salpetrigsäurehaltiger Salpetersäure die Gmelinsche Reaction in vorzüglicher Weise. Einer von Denigés vorgeschlagenen Bestimmungsmethode mit Hilfe von Hg-Salzen fehlt die Fluorescenz der Lösung, durch die man so leicht die Gegenwart von Urobilin erkennen kann.

Den Nachweis von Aceton im Urin führt man, besonders wenn es sich nur um geringe Mengen Aceton handelt, nach Studer[2]) mit Vortheil nach einem Verfahren, welches die bekannten Methoden von Legal und von Dragendorff gewissermaassen vereinigt, d. h. es wird durch Destillaten das Aceton möglichst isolirt und erst dann mittelst Nitroprussidnatrium nachgewiesen. 50 cc Urin werden unter Zusatz von 5 cc verdünnter Schwefelsäure in einem Siedekölbchen mit am Hals seitlich angeschmolzenem Rohre abdestillirt. Als Vorlage verwendet man ein Reagensrohr in einem Glas mit kaltem Wasser. Sobald etwa 3 cc abdestillirt sind, unterbricht man die Destillation, setzt dem Destillat 6—10 Tropfen frisch bereiteter 10%iger Nitroprussidnatriumlösung zu und 1—2 Tropfen Natronlauge bis zu deutlich alkalischer Re-

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 6 séric VI, 389—391. 2) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1898, No. 14.

action. Ist im Destillat Aceton vorhanden, so färbt sich die Lösung purpurroth, wenn nicht, wird sie goldgelb bis orange. Bei geringen Acetonmengen kann man im Zweifel sein zwischen hellroth und orange. In diesem Falle darf man nur 6 bis 8 Tropfen Eisessig zusetzen. Ist Aceton da, wird die Flüssigkeit intensiv weinroth, ist keines vorhanden. so wird sie goldgelb.

Bestimmung des Ammoniaks im Harne. An Stelle der längere Zeit erfordernden Schloesing'schen Methode, nach welcher man den Harn mit Kalk- oder Magnesiamilch in der Kälte behandelt und das freiwerdende Ammoniak in Schwefelsäure auffängt, empfiehlt Sonnié-Moret[1]) von Neuem das ursprüngliche Verfahren von Boussingault, welches bereits in zwei Stunden ausführbar ist. Der Harn wird mit Kalkmilch versetzt und bei etwa 40° C. destillirt, bei welcher Temperatur weder Harnstoff noch andere stickstoffhaltige Bestandtheile Ammoniak liefern. Das Ammoniak wird in Schwefelsäure aufgefangen und der Säureüberschuss mit Lauge zurücktitrirt. Nach diesem Verfahren hat Verf. zahlreiche Ammoniakbestimmungen in den Harnen von Personen der verschiedenen Altersklassen ausgeführt. Den geringsten Gehalt (0,188 g NH_3) zeigte die 24stündige Harnmenge eines Greises, während sich das Maxinum von 1,264 g bei einem erwachsenen Manne fand. Als Mittel sämmtlicher Analysen erhielt Verf. für erwachsene Männer 0,8 g, für Frauen 0,619, für Kinder 0,589 und für Greise 0,476 g Ammoniak. Gleichzeitig bestimmte er in den untersuchten Harnen vermittelst Natriumhypobromites die Menge des Harnstoffes und berechnete alsdann das Verhältniss des Ammoniakstickstoffes zu der = 100 gesetzten Menge des Harnstickstoffes. Dieses sog. „Stickstoffverhältniss" schwankte zwar innerhalb weiter Grenzen, wich aber doch in den meisten Fällen nicht wesentlich von dem Mittelwerthe 5,67 : 100 ab. Das will heissen, im Durchschnitte ergiebt die Bestimmung des Harnstoffes mit Natriumhypobromit um 5,67 % zu hohe Werthe für den Stickstoffgehalt des letzteren. Das Verhältniss ist hauptsächlich von der Person selbst abhängig, scheint hingegen vom Alter nicht beeinflusst zu werden. Greise, deren Harn wenig Ammoniak enthält, erzeugen auch wenig Harnstoff, so dass das Verhältniss ungeändert bleibt. In Folge der Anwesenheit dieser Ammoniakmenge muss die Harnstoffbestimmung natürlich zu hoch ausfallen, wesshalb in Fällen, wo der Arzt eine genaue Kenntniss des Harnstoffgehaltes wünscht, eine Berücksichtigung des freien Ammoniaks geboten ist.

Fällung von Harnstoff durch Phosphorwolframsäure. Um im Harne Harnstoff von anderen krystallisirbaren, stickstoffhaltigen Körpern (Kreatin, Kreatinin, Harnsäure etc.) zu trennen, bedient man sich gewöhnlich der Methode von Pflüger und Bleibtreu, welche darin besteht, dass Harn mit einer salzsäurehaltigen Phosphorwolframsäure (100 cc Salzsäure von 1,124 spec. Gew. auf

1) Rép. de Pharm 1898, 199.

900 cc 10 %iger Phosphorwolframsäure) versetzt wird. Diese Lösung schlägt alle Stickstoffkörper ausser Harnstoff und Ammoniumsalzen nieder. Nach den Untersuchungen von M. Chassevant[1]) ist die Trennung nicht möglich, sobald der Harn mehr als 2 % Harnstoff enthält, denn in diesem Falle wird der Mehrgehalt an letzterem niedergeschlagen. Beim Verdünnen mit destillirtem Wasser löst sich der Niederschlag wieder auf. Selbst schon bei einem Gehalt von 2 % Harnstoff findet Trübung von phosphorwolframsaurem Harnstoff statt. Es ist daher nöthig bei Trennung obiger Substanzen den Harn, sobald er mehr als 2 % Harnstoff enthält, mit Wasser zu verdünnen.

Zur *volumetrischen Bestimmung des Harnstoffs mit Natriumhypobromid* hat Henri Moreigne[2]) folgendes Verfahren ausgearbeitet, welches von ihm selbst als eine einfachere Modification der Pflüger'schen Methode bezeichnet wird: Nachdem man sich überzeugt hat, dass die Lösung der Phosphorwolframsäure beim Vermischen mit 0,2 bis 0,4 %iger Harnstofflösung, sowie mit ihrem zehnten Theile Salzsäure völlig klar bleibt, werden 10 cc des filtrirten Harnes in einem Messkölbchen von 50 cc Inhalt mit etwas Wasser, 4 cc Salzsäure und einer zur Fällung ausreichenden Menge (15—20 cc) der Phosphorwolframsäure, welche man zweckmässig durch einen Vorversuch gesondert ermittelt, versetzt, darauf zur Marke aufgefüllt und 24 Stunden hingestellt. Nach Verlauf dieser Zeit schüttelt man um und filtrirt durch ein trockenes Filter. 25 cc des ziemlich farblosen, schwach violetten Filtrates werden in demselben 50 cc-Kölbchen nach Zusatz von wenig Phenolphthaleïn mit Natronlauge neutralisirt und zur Marke aufgefüllt. 10 cc der Flüssigkeit, entsprechend 1 cc Harn, bringt man dann zur Harnstoffbestimmung in das Urometer. Die von anderer Seite geäusserte Befürchtung, dass die Methode ungenaue Resultate liefern kann, weil 2 %ige Harnstofflösungen ebenfalls durch Phosphorwolframsäure gefällt werden, bezeichnet Verf. als belanglos, weil bei den hier angewandten Substanzmengen niemals mehr als 1 % Harnstofflösung in Lösung ist. Um für feinere Bestimmungen auch die Basen Sarkin und Xanthin, welche durch das Reagens nicht gefällt werden, zu entfernen, bedient Verf. sich der combinirten Fällung mit Phosphorwolframsäure und Bleiessig in folgender Weise: In einem 100 cc-Kölbchen werden 50 cc filtrirter Harn mit 10 cc Bleiessig versetzt, bis zur Marke aufgefüllt und nach dem Absitzen filtrirt. 40 cc des Filtrates bringt man in ein 50 cc-Kölbchen, fällt das Blei mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure, neutralisirt den Ueberschuss der Säure gegen Phenolphthaleïn mit einigen Tropfen Natronlauge, macht dann wieder mit 1 bis 2 Tropfen Salzsäure schwach sauer und füllt zur Marke auf. Nach dem schnell erfolgenden Absitzen des Bleisulfates wird filtrirt. 25 cc des Filtrates versetzt man in einem 50 cc-Messkölbchen mit 3 bis 4 cc Salz-

1) Rép. de Pharm. 1898, 148.
2) Journ. de Pharm. et de Chim. 1898, VIII, 197 u. 243.

durch Alkalipersulfate aus dem Blute abgeschieden werden können, versuchte C. Strzyzowski[1]) in gleicher Weise mit Erfolg die Ausfällung von Harneiweiss, wozu sich eine 10%ige wässerige Ammoniumpersulfatlösung am besten eignete, bezw. am empfindlichsten sich erwies. Man verfährt wie bei Heller's Probe, indem man den Harn in einem Reagensglase mit der Persulfatlösung unterschichtet. Das Auftreten der weissgrauen Eiweisszone soll noch in einer Verdünnung 1 : 100000 stattfinden. Gleichzeitig vorhandene Gallenfarbstoffe ertheilen der Zone eine grüne Farbe. Peptone oder Urate sollen von Alkalipersulfaten nicht ausgefällt werden, was ein Vortheil gegenüber der Esbach'schen bezw. Heller'schen Probe wäre. Die Eiweissgerinnung, welche in saurem wie in alkalischem Harne mittelst Alkalipersulfat eintritt, denkt sich Verf. durch freigewordenen Sauerstoff: $M_2S_2O_8 + H_2O = 2MHSO_4 + O$ veranlasst, weil das gebildete saure Alkalisulfat in vorliegender Verdünnung auf das Eiweiss nicht einwirkt.

Zum Nachweise der Albumosen im Harne. Eine erhöhte Bedeutung als klinisches Symptom hat nach dem Laboratoriumsberichte von M. & Ad. Jolles[2]) in Wien die Albumosurie erlangt, auch deshalb schon, weil neuere Untersuchungen zweifellos ergeben haben, dass echtes Pepton im Harne nicht vorkommt. Nun sind aber die gebräuchlichen Verfahren zum Nachweise der Albumosen in Urobilin-haltigem Harne nicht zuverlässig, und ebensowenig die Enteiweissung des Harnes mit Natriumacetat- und Eisenchloridlösung, wobei primäre Albumosen mit ausgefällt und der Farbstoff nicht völlig entfernt werden. Verhältnissmässig am brauchbarsten und für klinische Zwecke empfindlich genug erwies sich folgendes Enteiweissungs-Verfahren: Man schüttelt 10 cc eiweissarmen Harn mit etwas Blutkohle kräftig durch, filtrirt, fügt dem Filtrate 2 Tropfen Bleiessig (in einer Lösung von 20 g Bleiacetat in 100 g Wasser sind 10 g reines Bleioxyd aufzulösen), hinzu, schwenkt um und filtrirt nochmals. Von eiweissreichem Harne (mehr als 0,1 % enthaltend) versetzt man 10 cc zunächst mit einigen Tropfen 10%iger Essigsäure, lässt aufkochen, neutralisirt mit einigen Tropfen 10%iger Natronlauge, schüttelt mit etwas Blutkohle gut durch, filtrirt und versetzt nun das Filtrat mit 2 Tropfen Bleiessig. Nach nochmaligem Filtriren kann jetzt mit der fast ganz farblosen Flüssigkeit die Biuretreaction angestellt werden.

Eine neue Methode zum Nachweis von Albumosen im Harn, welche die bisher beobachteten Fehlerquellen ausschliessen soll, beruht nach Ivar Bang[3]) auf der Anwendung von Ammonsulfat als Fällungsmittel. Das Princip der Methode besteht darin, dass man den mit Am_2SO_4 gesättigten Harn centrifugirt. Man verfährt etwa wie folgt: 10 cc Harn werden mit 8 g Am_2SO_4 in einem Reagensglase erhitzt, bis Alles gelöst ist und dann einen Augenblick aufgekocht. Danach wird die heisse Flüssigkeit, oder man

1) Schweiz. Wschrft. f. Chemie und Pharm. 1898. 545.
2) Pharm. Chlle. 1896, 37, 432. 3) D. med. Wochenschr. 1898. No. 2.

Neuer Harnstoffmesser. A. Chassevant[1]) beschreibt einen neuen Harnstoffmesser, bei dem das über Wasser aufgefangene Stickstoffvolumen, das durch Zersetzung des Urins mittelst Natriumhypobromid sich entwickelt, gemessen wird. Besonders Werth ist bei Construction dieses Apparates darauf gelegt, dass am Ende des Versuches das Gas, welches sich entwickelt hat, auf den ursprünglichen Druck zurückgeführt wird und dass Druck und Temperatur in allen Theilen des Apparates gleich sind.

Ueber die Bestimmung des Säuregehaltes im Urin. Um bei einer Säuregehaltsbestimmung im Urin, die für gewisse Fragen in der Hygiene und Medicin von grossem Werth sein kann, Resultate zu erzielen, die nicht bloss bei demselben Urin übereinstimmen, sondern sich auch bei verschiedenen Urinen vergleichen lassen, schlägt H. Joulie[2]) folgendes neue Verfahren vor. Verf. verwendet an Stelle von Aetzkali oder Aetznatron, deren Anwendung bei einem sehr schwachen Säuregehalt, vor allem in stark gefärbten Urinen viel zu wünschen übrig lässt, eine $^1/_{10}$-Normal-Zuckerkalklösung, d. h. also eine Lösung, die pro Liter 2,8 g Kalk enthält. Sie bietet nachfolgende Vortheile: Verbindet sie sich mit der Kohlensäure der Luft, so erkennt man dies sofort an einer Trübung und man ist somit bei einer Titeränderung sofort darauf aufmerksam gemacht. Man braucht dann bloss zu filtriren und von neuem den Titer festzustellen. Sobald die freien Säuren und das saure phosphorsaure Natrium, die im Urin enthalten sind, durch den Kalk neutralisirt sind, bemerkt man sofort den geringsten Ueberschuss von Kalk an der Bildung von Tricalciumphosphat und einer Trübung des ursprünglichen klaren Urins. Auf diese Weise kann man Bestimmungen ausführen, deren Exactheit nichts zu wünschen übrig lässt. Zur Bereitung der Zuckerkalklösung lässt man 10 g kaustischen Kalk (als Pulver), 20 g Zucker, mit Wasser auf 1 Liter aufgefüllt, 24 Stunden unter häufigem Umschütteln stehen, filtrirt dann, bestimmt den Kalkgehalt mit $^1/_{10}$-Normalschwefelsäure und Lackmus und verdünnt in entsprechender Weise. Die Lösung muss dann pro 1 cc = 4,9 mg H_2SO_4 entsprechen. Auch durch gewichtsanalytische Bestimmung als Calciumoxalat kann man den Kalkgehalt leicht ermitteln. Zur Bestimmung verwendet man 20 cc Urin und versetzt aus der Mohrschen Bürette so lange mit der Zuckerkalklösung, bis ein Tropfen eine bleibende Trübung verursacht. Am besten erkennt man diesen Punkt, wenn man über schwarzem Papier arbeitet. Wenn der Verbrauch an Zuckerkalk geringer ist als 5 cc, so muss man eine grössere Menge Urin zur Bestimmung verwenden, da sonst der Versuchsfehler zu gross sein würde. Ist (S) die verbrauchte Zuckerkalkmenge, (V) das Volumen Urin und (A) der Säuregehalt im Liter Urin (ausge-

1) Journ. de Pharm. et de Chim. (6) 7, 52.
2) Compt. rend. 125, 1129.

durch Alkalipersulfate aus dem Blute abgeschieden werden können, versuchte C. Strzyzowski[1]) in gleicher Weise mit Erfolg die Ausfällung von Harneiweiss, wozu sich eine 10%ige wässerige Ammoniumpersulfatlösung am besten eignete, bezw. am empfindlichsten sich erwies. Man verfährt wie bei Heller's Probe, indem man den Harn in einem Reagensglase mit der Persulfatlösung unterschichtet. Das Auftreten der weissgrauen Eiweisszone soll noch in einer Verdünnung 1 : 100000 stattfinden. Gleichzeitig vorhandene Gallenfarbstoffe ertheilen der Zone eine grüne Farbe. Peptone oder Urate sollen von Alkalipersulfaten nicht ausgefällt werden, was ein Vortheil gegenüber der Esbach'schen bezw. Heller'schen Probe wäre. Die Eiweissgerinnung, welche in saurem wie in alkalischem Harne mittelst Alkalipersulfat eintritt, denkt sich Verf. durch freigewordenen Sauerstoff: $M_2S_2O_8 + H_2O = 2MHSO_4 + O$ veranlasst, weil das gebildete saure Alkalisulfat in vorliegender Verdünnung auf das Eiweiss nicht einwirkt.

Zum Nachweise der Albumosen im Harne. Eine erhöhte Bedeutung als klinisches Symptom hat nach dem Laboratoriumsberichte von M. & Ad. Jolles[2]) in Wien die Albumosurie erlangt, auch deshalb schon, weil neuere Untersuchungen zweifellos ergeben haben, dass echtes Pepton im Harne nicht vorkommt. Nun sind aber die gebräuchlichen Verfahren zum Nachweise der Albumosen in Urobilin-haltigem Harne nicht zuverlässig, und ebensowenig die Enteiweissung des Harnes mit Natriumacetat- und Eisenchloridlösung, wobei primäre Albumosen mit ausgefällt und der Farbstoff nicht völlig entfernt werden. Verhältnissmässig am brauchbarsten und für klinische Zwecke empfindlich genug erwies sich folgendes Enteiweissungs-Verfahren: Man schüttelt 10 cc eiweissarmen Harn mit etwas Blutkohle kräftig durch, filtrirt, fügt dem Filtrate 2 Tropfen Bleiessig (in einer Lösung von 20 g Bleiacetat in 100 g Wasser sind 10 g reines Bleioxyd aufzulösen), hinzu, schwenkt um und filtrirt nochmals. Von eiweissreichem Harne (mehr als 0,1 % enthaltend) versetzt man 10 cc zunächst mit einigen Tropfen 10%iger Essigsäure, lässt aufkochen, neutralisirt mit einigen Tropfen 10%iger Natronlauge, schüttelt mit etwas Blutkohle gut durch, filtrirt und versetzt nun das Filtrat mit 2 Tropfen Bleiessig. Nach nochmaligem Filtriren kann jetzt mit der fast ganz farblosen Flüssigkeit die Biuretreaction angestellt werden.

Eine neue Methode zum Nachweis von Albumosen im Harn, welche die bisher beobachteten Fehlerquellen ausschliessen soll, beruht nach Ivar Bang[3]) auf der Anwendung von Ammonsulfat als Fällungsmittel. Das Princip der Methode besteht darin, dass man den mit Am_2SO_4 gesättigten Harn centrifugirt. Man verfährt etwa wie folgt: 10 cc Harn werden mit 8 g Am_2SO_4 in einem Reagensglase erhitzt, bis Alles gelöst ist und dann einen Augenblick aufgekocht. Danach wird die heisse Flüssigkeit, oder man

---

1) Schweiz. Wschrft. f. Chemie und Pharm. 1898. 545.
2) Pharm. Chlle. 1896, 37, 432. 3) D. med. Wochenschr. 1898. No. 2.

kann auch die Probe erkalten lassen, wenn die Am_2SO_4-Menge so gewählt ist, dass das Salz bei gewöhnlicher Temperatur in der Lösung erhalten bleibt, in ein Centrifugenrohr gegossen und ca. ½—1 Minute centrifugirt. Die Flüssigkeit wird abgegossen und der Bodensatz mit Alkohol zerrieben. Die alkoholische Lösung wird abgegossen, den Rückstand löst man in wenig Wasser, kocht und filtrirt, und im Filtrat macht man die Biuretreaction, Wenn der Harn sehr viel Urobilin enthält, d. h. mit $ZnCl_2$ und Ammoniak eine starke Fluorescens giebt, empfiehlt es sich, die wässerige Lösung zuletzt mit Chloroform auszuschütteln, das Chloroform abzupipettiren, und jetzt kommt die Biuretreaction. Auf diese Weise ausgeführt, kann man mit der Reaction eine Albumosenmenge von 1:4000—5000 nachweisen, gleichgültig, ob man Chloroform anwendet oder nicht. Je mehr Harn in Anwendung genommen wird, um so schärfer tritt die Reaction ein.

Vereinfachung des Nachweises von Pepton im Harne. Während der Nachweis von Pepton in eiweissfreiem Harne auf Grund der Vorschläge von Posner und Salkowski in wenigen Minuten mit 10 cc Harn ausgeführt werden kann, gestaltet sich derselbe zu einer recht umständlichen Operation, sobald Eiweiss zugegen ist. Aus oben angeführten und noch anderen Gründen suchte E. Freund[1]) die Reaction einfacher und genauer zu gestalten. Nach seinen Versuchen gelingt es, den Harn durch Zusatz geringer Mengen von Bleizuckerlösung völlig frei von Nucleo-Albuminen, Eiweiss und Protalbumosen zu erhalten. Bei eiweissarmen Harnen, welche unter 0,1 % Eiweiss enthalten, genügt ein einfacher Zusatz von 2 Tropfen 10 %iger Bleizuckerlösung zu 10 cc Harn. Bei grösserem Eiweissgehalt, bis zu 3 %, kocht man den Harn nach Zusatz eines Tropfens 20 %iger Essigsäure auf, neutralisirt mit 1 bis 2 Tropfen 20 %iger Natronlauge und fällt dann mit 2 bis 3 Tropfen 10 %iger Bleizuckerlösung. Das klare Filtrat giebt weder mit Essigsäure und Ferrocyankalium, noch beim Aufkochen eine Trübung, ausserdem ist es ziemlich frei von den Farbstoffen des Harns und eignet sich sehr gut zur directen Ausstellung der Biuretreaction. Falls mit Ferrocyankalium dennoch eine Trübung eintreten sollte, ist zu viel Bleizucker angewendet worden und eine neue Probe mit geringeren Mengen vorzunehmen. Die Brauchbarkeit der Methode wurde an Harnproben, die mit wechselnden Mengen Pepton versetzt waren, constatirt. Noch bei einem Gehalt von 1:10000 ergab die Biuretreaction ein deutliches Resultat, während die Grenze der Erkennbarkeit bei 1:12000 liegt.

Den Nachweis von Nucleohiston im Harn führt A. Jolles[2]) in nachstehender Weise: 50—100 cc des eiweissfreien Harnes werden mit 4 %iger Essigsäure unter Umrühren schwach angesäuert. Hierauf setzt man Chlorbaryum (10 %) unter Umrühren so lange zu, bis keine Trübung mehr entsteht, und rührt das Gemisch

1) Wien. klin. Rundsch. 1898. 37.
2) Ztschr. f. phys. Chem. XXV. 3/4.

durch Alkalipersulfate aus dem Blute abgeschieden werden können, versuchte C. Strzyzowski[1]) in gleicher Weise mit Erfolg die Ausfällung von Harneiweiss, wozu sich eine 10%ige wässerige Ammoniumpersulfatlösung am besten eignete, bezw. am empfindlichsten sich erwies. Man verfährt wie bei Heller's Probe, indem man den Harn in einem Reagensglase mit der Persulfatlösung unterschichtet. Das Auftreten der weissgrauen Eiweisszone soll noch in einer Verdünnung 1 : 100000 stattfinden. Gleichzeitig vorhandene Gallenfarbstoffe ertheilen der Zone eine grüne Farbe. Peptone oder Urate sollen von Alkalipersulfaten nicht ausgefällt werden, was ein Vortheil gegenüber der Esbach'schen bezw. Heller'schen Probe wäre. Die Eiweissgerinnung, welche in saurem wie in alkalischem Harne mittelst Alkalipersulfat eintritt, denkt sich Verf. durch freigewordenen Sauerstoff: $M_2S_2O_8 + H_2O = 2MHSO_4 + O$ veranlasst, weil das gebildete saure Alkalisulfat in vorliegender Verdünnung auf das Eiweiss nicht einwirkt.

Zum Nachweise der Albumosen im Harne. Eine erhöhte Bedeutung als klinisches Symptom hat nach dem Laboratoriumsberichte von M. & Ad. Jolles[2]) in Wien die Albumosurie erlangt, auch deshalb schon, weil neuere Untersuchungen zweifellos ergeben haben, dass echtes Pepton im Harne nicht vorkommt. Nun sind aber die gebräuchlichen Verfahren zum Nachweise der Albumosen in Urobilin-haltigem Harne nicht zuverlässig, und ebensowenig die Enteiweissung des Harnes mit Natriumacetat- und Eisenchloridlösung, wobei primäre Albumosen mit ausgefällt und der Farbstoff nicht völlig entfernt werden. Verhältnissmässig am brauchbarsten und für klinische Zwecke empfindlich genug erwies sich folgendes Enteiweissungs-Verfahren: Man schüttelt 10 cc eiweissarmen Harn mit etwas Blutkohle kräftig durch, filtrirt, fügt dem Filtrate 2 Tropfen Bleiessig (in einer Lösung von 20 g Bleiacetat in 100 g Wasser sind 10 g reines Bleioxyd aufzulösen), hinzu, schwenkt um und filtrirt nochmals. Von eiweissreichem Harne (mehr als 0,1 % enthaltend) versetzt man 10 cc zunächst mit einigen Tropfen 10%iger Essigsäure, lässt aufkochen, neutralisirt mit einigen Tropfen 10%iger Natronlauge, schüttelt mit etwas Blutkohle gut durch, filtrirt und versetzt nun das Filtrat mit 2 Tropfen Bleiessig. Nach nochmaligem Filtriren kann jetzt mit der fast ganz farblosen Flüssigkeit die Biuretreaction angestellt werden.

Eine neue Methode zum Nachweis von Albumosen im Harn, welche die bisher beobachteten Fehlerquellen ausschliessen soll, beruht nach Ivar Bang[3]) auf der Anwendung von Ammonsulfat als Fällungsmittel. Das Princip der Methode besteht darin, dass man den mit Am_2SO_4 gesättigten Harn centrifugirt. Man verfährt etwa wie folgt: 10 cc Harn werden mit 8 g Am_2SO_4 in einem Reagensglase erhitzt, bis Alles gelöst ist und dann einen Augenblick aufgekocht. Danach wird die heisse Flüssigkeit, oder man

1) Schweiz. Wschrft. f. Chemie und Pharm. 1898. 545.
2) Pharm. Chlle. 1896, 37, 432. 3) D. med. Wochenschr. 1898. No. 2.

kann auch die Probe erkalten lassen, wenn die Am_2SO_4-Menge so gewählt ist, dass das Salz bei gewöhnlicher Temperatur in der Lösung erhalten bleibt, in ein Centrifugenrohr gegossen und ca. ½—1 Minute centrifugirt. Die Flüssigkeit wird abgegossen und der Bodensatz mit Alkohol zerrieben. Die alkoholische Lösung wird abgegossen, den Rückstand löst man in wenig Wasser, kocht und filtrirt, und im Filtrat macht man die Biuretreaction. Wenn der Harn sehr viel Urobilin enthält, d. h. mit $ZnCl_2$ und Ammoniak eine starke Fluorescens giebt, empfiehlt es sich, die wässerige Lösung zuletzt mit Chloroform auszuschütteln, das Chloroform abzupipettiren, und jetzt kommt die Biuretreaction. Auf diese Weise ausgeführt, kann man mit der Reaction eine Albumosenmenge von 1:4000—5000 nachweisen, gleichgültig, ob man Chloroform anwendet oder nicht. Je mehr Harn in Anwendung genommen wird, um so schärfer tritt die Reaction ein.

Vereinfachung des Nachweises von Pepton im Harne. Während der Nachweis von Pepton in eiweissfreiem Harne auf Grund der Vorschläge von Posner und Salkowski in wenigen Minuten mit 10 cc Harn ausgeführt werden kann, gestaltet sich derselbe zu einer recht umständlichen Operation, sobald Eiweiss zugegen ist. Aus oben angeführten und noch anderen Gründen suchte E. Freund[1]) die Reaction einfacher und genauer zu gestalten. Nach seinen Versuchen gelingt es, den Harn durch Zusatz geringer Mengen von Bleizuckerlösung völlig frei von Nucleo-Albuminen, Eiweiss und Protalbumosen zu erhalten. Bei eiweissarmen Harnen, welche unter 0,1 % Eiweiss enthalten, genügt ein einfacher Zusatz von 2 Tropfen 10 %iger Bleizuckerlösung zu 10 cc Harn. Bei grösserem Eiweissgehalt, bis zu 3 %, kocht man den Harn nach Zusatz eines Tropfens 20 %iger Essigsäure auf, neutralisirt mit 1 bis 2 Tropfen 20 %iger Natronlauge und fällt dann mit 2 bis 3 Tropfen 10 %iger Bleizuckerlösung. Das klare Filtrat giebt weder mit Essigsäure und Ferrocyankalium, noch beim Aufkochen eine Trübung, ausserdem ist es ziemlich frei von den Farbstoffen des Harns und eignet sich sehr gut zur directen Ausstellung der Biuretreaction. Falls mit Ferrocyankalium dennoch eine Trübung eintreten sollte, ist zu viel Bleizucker angewendet worden und eine neue Probe mit geringeren Mengen vorzunehmen. Die Brauchbarkeit der Methode wurde an Harnproben, die mit wechselnden Mengen Pepton versetzt waren, constatirt. Noch bei einem Gehalt von 1:10000 ergab die Biuretreaction ein deutliches Resultat, während die Grenze der Erkennbarkeit bei 1:12000 liegt.

Den Nachweis von Nucleohiston im Harn führt A. Jolles[2]) in nachstehender Weise: 50—100 cc des eiweissfreien Harnes werden mit 4 %iger Essigsäure unter Umrühren schwach angesäuert. Hierauf setzt man Chlorbaryum (10 %) unter Umrühren so lange zu, bis keine Trübung mehr entsteht, und rührt das Gemisch

1) Wien. klin. Rundsch. 1898. 37.
2) Ztschr. f. phys. Chem. XXV. 3/4.

durch Alkalipersulfate aus dem Blute abgeschieden werden können, versuchte C. Strzyzowski[1]) in gleicher Weise mit Erfolg die Ausfällung von Harneiweiss, wozu sich eine 10%ige wässerige Ammoniumpersulfatlösung am besten eignete, bezw. am empfindlichsten sich erwies. Man verfährt wie bei Heller's Probe, indem man den Harn in einem Reagensglase mit der Persulfatlösung unterschichtet. Das Auftreten der weissgrauen Eiweisszone soll noch in einer Verdünnung 1 : 100000 stattfinden. Gleichzeitig vorhandene Gallenfarbstoffe ertheilen der Zone eine grüne Farbe. Peptone oder Urate sollen von Alkalipersulfaten nicht ausgefällt werden, was ein Vortheil gegenüber der Esbach'schen bezw. Heller'schen Probe wäre. Die Eiweissgerinnung, welche in saurem wie in alkalischem Harne mittelst Alkalipersulfat eintritt, denkt sich Verf. durch freigewordenen Sauerstoff: $M_2S_2O_8 + H_2O = 2MHSO_4 + O$ veranlasst, weil das gebildete saure Alkalisulfat in vorliegender Verdünnung auf das Eiweiss nicht einwirkt.

Zum Nachweise der Albumosen im Harne. Eine erhöhte Bedeutung als klinisches Symptom hat nach dem Laboratoriumsberichte von M. & Ad. Jolles[2]) in Wien die Albumosurie erlangt, auch deshalb schon, weil neuere Untersuchungen zweifellos ergeben haben, dass echtes Pepton im Harne nicht vorkommt. Nun sind aber die gebräuchlichen Verfahren zum Nachweise der Albumosen in Urobilin-haltigem Harne nicht zuverlässig, und ebensowenig die Enteiweissung des Harnes mit Natriumacetat- und Eisenchloridlösung, wobei primäre Albumosen mit ausgefällt und der Farbstoff nicht völlig entfernt werden. Verhältnissmässig am brauchbarsten und für klinische Zwecke empfindlich genug erwies sich folgendes Enteiweissungs-Verfahren: Man schüttelt 10 cc eiweissarmen Harn mit etwas Blutkohle kräftig durch, filtrirt, fügt dem Filtrate 2 Tropfen Bleiessig (in einer Lösung von 20 g Bleiacetat in 100 g Wasser sind 10 g reines Bleioxyd aufzulösen), hinzu, schwenkt um und filtrirt nochmals. Von eiweissreichem Harne (mehr als 0,1% enthaltend) versetzt man 10 cc zunächst mit einigen Tropfen 10%iger Essigsäure, lässt aufkochen, neutralisirt mit einigen Tropfen 10%iger Natronlauge, schüttelt mit etwas Blutkohle gut durch, filtrirt und versetzt nun das Filtrat mit 2 Tropfen Bleiessig. Nach nochmaligem Filtriren kann jetzt mit der fast ganz farblosen Flüssigkeit die Biuretreaction angestellt werden.

Eine neue Methode zum Nachweis von Albumosen im Harn, welche die bisher beobachteten Fehlerquellen ausschliessen soll, beruht nach Ivar Bang[3]) auf der Anwendung von Ammonsulfat als Fällungsmittel. Das Princip der Methode besteht darin, dass man den mit Am_2SO_4 gesättigten Harn centrifugirt. Man verfährt etwa wie folgt: 10 cc Harn werden mit 8 g Am_2SO_4 in einem Reagensglase erhitzt, bis Alles gelöst ist und dann einen Augenblick aufgekocht. Danach wird die heisse Flüssigkeit, oder man

1) Schweiz. Wschrft. f. Chemie und Pharm. 1898. 545.
2) Pharm. Chlle. 1896, 37, 432. 3) D. med. Wochenschr. 1898. No. 2.

kann auch die Probe erkalten lassen, wenn die Am_2SO_4-Menge so gewählt ist, dass das Salz bei gewöhnlicher Temperatur in der Lösung erhalten bleibt, in ein Centrifugenrohr gegossen und ca. $^1/_2$—1 Minute centrifugirt. Die Flüssigkeit wird abgegossen und der Bodensatz mit Alkohol zerrieben. Die alkoholische Lösung wird abgegossen, den Rückstand löst man in wenig Wasser, kocht und filtrirt, und im Filtrat macht man die Biuretreaction. Wenn der Harn sehr viel Urobilin enthält, d. h. mit $ZnCl_2$ und Ammoniak eine starke Fluorescens giebt, empfiehlt es sich, die wässerige Lösung zuletzt mit Chloroform auszuschütteln, das Chloroform abzupipettiren, und jetzt kommt die Biuretreaction. Auf diese Weise ausgeführt, kann man mit der Reaction eine Albumosenmenge von 1:4000—5000 nachweisen, gleichgültig, ob man Chloroform anwendet oder nicht. Je mehr Harn in Anwendung genommen wird, um so schärfer tritt die Reaction ein.

Vereinfachung des Nachweises von Pepton im Harne. Während der Nachweis von Pepton in eiweissfreiem Harne auf Grund der Vorschläge von Posner und Salkowski in wenigen Minuten mit 10 cc Harn ausgeführt werden kann, gestaltet sich derselbe zu einer recht umständlichen Operation, sobald Eiweiss zugegen ist. Aus oben angeführten und noch anderen Gründen suchte E. Freund[1]) die Reaction einfacher und genauer zu gestalten. Nach seinen Versuchen gelingt es, den Harn durch Zusatz geringer Mengen von Bleizuckerlösung völlig frei von Nucleo-Albuminen, Eiweiss und Protalbumosen zu erhalten. Bei eiweissarmen Harnen, welche unter 0,1 % Eiweiss enthalten, genügt ein einfacher Zusatz von 2 Tropfen 10 %iger Bleizuckerlösung zu 10 cc Harn. Bei grösserem Eiweissgehalt, bis zu 3 %, kocht man den Harn nach Zusatz eines Tropfens 20 %iger Essigsäure auf, neutralisirt mit 1 bis 2 Tropfen 20 %iger Natronlauge und fällt dann mit 2 bis 3 Tropfen 10 %iger Bleizuckerlösung. Das klare Filtrat giebt weder mit Essigsäure und Ferrocyankalium, noch beim Aufkochen eine Trübung, ausserdem ist es ziemlich frei von den Farbstoffen des Harns und eignet sich sehr gut zur directen Ausstellung der Biuretreaction. Falls mit Ferrocyankalium dennoch eine Trübung eintreten sollte, ist zu viel Bleizucker angewendet worden und eine neue Probe mit geringeren Mengen vorzunehmen. Die Brauchbarkeit der Methode wurde an Harnproben, die mit wechselnden Mengen Pepton versetzt waren, constatirt. Noch bei einem Gehalt von 1:10000 ergab die Biuretreaction ein deutliches Resultat, während die Grenze der Erkennbarkeit bei 1:12000 liegt.

Den Nachweis von Nucleohiston im Harn führt A. Jolles[2]) in nachstehender Weise: 50—100 cc des eiweissfreien Harnes werden mit 4 %iger Essigsäure unter Umrühren schwach angesäuert. Hierauf setzt man Chlorbaryum (10 %) unter Umrühren so lange zu, bis keine Trübung mehr entsteht, und rührt das Gemisch

---

1) Wien. klin. Rundsch. 1898. 37.
2) Ztschr. f. phys. Chem. XXV. 3/4.

Die Alloxurbasen des Harnes theilen Krüger und Salomon[1]) ein in eine Xanthinfraction und eine Hypoxanthinfraction. Sie sagen am Schlusse einer sehr umfangreichen Arbeit über diese wichtigsten Bestandtheile des menschlichen Harnes: In der Xanthinfraction wurden gefunden die Basen Xanthin, Heteroxanthin (7-Melthylxanthin), 1-Methylxanthin und Paraxanthin. Paraxanthin ist von Xanthin und seinen übrigen Homologen durch Extrahiren mit Wasser zu trennen, in welchem es im Gegensatz zu diesen leicht löslich ist. Heteroxanthin kann mit Hilfe seiner in Natronlauge schwer löslichen Natriumverbindung isolirt werden. Eine zweckmässige Trennungsmethode des Xanthins vom 1-Methylxanthin fehlt zur Zeit noch. In der Hypoxanthinfraction wurden gefunden: Xanthin, 1-Methylxanthin, Adenin, Hypoxanthin und Epiguanin. Die Trennung geschah mit Hilfe der Bleiverbindungen, und zwar wurden gefällt: a) durch basisches Bleiacetat: Xanthin und 1-Methylxanthin; b) durch Bleiacetat + Ammoniak: 1-Methylxanthin, Hypoxanthin und eine geringe Menge von Adenin; c) durch Bleilösungen nicht gefällt und daher durch ammoniakalische Silberlösung niedergeschlagen: Epiguanin und Adenin. Die auffallende Erscheinung, dass Xanthin und 1-Methylxanthin, obwohl sie beide durch basisches Bleiacetat nicht gefällt wurden, trotzdem im Niederschlage a) sich befanden, ist dadurch leicht zu erklären, dass die Basen durch die Bleiverbindungen der Farbstoffe mit niedergerissen waren, ferner die Fällung an einer übersättigten Lösung der genannten Basen vorgenommen war.

Ueber Oxyproteïnsäure sprach Rosemann[2]) im Med. Verein in Greifswald. Bondzynski und Gottlieb bezeichnen mit diesem Namen eine Substanz, die von ihnen zuerst im Harn mit Phosphor vergifteter, dann auch normaler Hunde und endlich auch im normalen Menschenharn gefunden worden ist. Die wahrscheinliche Formel der Säure ist: $C_{43}H_{82}N_{14}O_{31}S$; dieselbe stellt ein Zwischenproduct bei der Verbrennung der Eiweisskörper im Organismus dar. Daraus ergiebt sich die Bedeutung der Oxyproteïnsäure: einmal kann man von einem eingehenderen Studium dieser Substanz Aufschlüsse über den Verlauf der Eiweisszersetzung im Körper erwarten, andererseits könnte dieselbe für die Erkenntniss des Aufbaues des Eiweissmoleküls von Bedeutung werden. Da die Oxyproteïnsäure durch Phosphorwolframsäure nicht gefällt wird, so ist der Stickstoff derselben bei der quantitativen Harnanalyse bisher meist als Harnstoff aufgeführt worden; gleichwohl beträgt derselbe nach den Angaben der beiden Entdecker 2 bis 3 % des Gesammtstickstoffes, und in der 24stündigen Harnmenge werden beim Menschen, auf das Barytsalz berechnet, etwa 3 bis 4 g ausgeschieden.

Ekzemin, von Griffith aus dem Harne Ekzemkranker dargestellt, ist eine höchst giftige Base.

Ueber ein neues Verfahren zur Bestimmung des Alkalescenz

1) Ztschr. phys. Chem. XXIV. 4. 2) D. med. Wchschr. 1898. 14.

des Blutes. Von E. Salkowski[1]). Es ist bisher nicht gelungen, bei der Bestimmung der Alkalescenz des Blutes den störenden Einfluss des Blutfarbstoffes vollständig zu beseitigen. Eine regelmässig bei den Uebungen der Practikanten gemachte Beobachtung brachte den Verf. auf den Gedanken, die Bestimmung auf einem ganz anderen als dem bisher üblichen Wege zu versuchen. Er lässt Blut mit neutralem Ammonsulfat in Substanz verreiben und dann ein wenig der Mischung auf Lackmuspapier bringen oder Lackmuspapier in dieselbe eintauchen. Dabei macht sich stets ein nicht unerheblicher Geruch nach Ammoniak bemerkbar. Es ist nun klar, dass die Menge des entwickelten Ammoniaks in geradem Verhältniss zur Stärke der alkalischen Reaction stehen muss, vorausgesetzt, dass das Blut nicht infolge bacteritischer Zersetzung Ammoniak entwickelt. Das ist nun, wie es scheint, thatsächlich nicht der Fall. Zur Ausführung der Ammoniakbestimmung schüttet man 20 g fein zerriebenes neutrales Ammonsulfat in das Glasschälchen des Schlösingschen Apparates, bringt es durch Aufgiessen von 20 cc Wasser in Lösung und setzt dann eine abgemessene Menge Blut, 10 bis 25 cc, hinzu. In das Säureschälchen des Apparates bringt man 10 cc Zehntel- oder Viertelnormalsäure. Nachdem der Apparat 5—6 Tage gestanden hat, titrirt man die Säure mit Zehntel- oder Viertelnormallauge zurück. Die Differenz entspricht dem Alkaligehalte des Blutes. Die Alkalescenz von Schweineblut ergab sich so zu 0,252 % Na OH, von Kaninchenblut zu 0,214 %. Ein Nachtheil des Verfahrens ist die Nothwendigkeit, dass die Apparate so lange stehen müssen. Eine geringfügige Ammoniakentwickelung findet auch an den folgenden Tagen noch statt; wovon dieselbe abhängt, muss vorläufig noch dahingestellt bleiben. Auch bleibt noch zu ermitteln, ob die so gefundene Alkalescenz sich mit der auf gewöhnlichem Wege festgestellten deckt. Man könnte vielleicht einwenden, dass der präformirte Ammoniakgehalt des Blutes einen Fehler verursachen muss, derselbe kommt jedoch nicht in Betracht, da er nach v. Nencki nur 1 bis 2 mg in 100 cc Blut beträgt.

Bestimmung der Alkalinität des Blutes. Für klinische Zwecke erwies sich die Löwy-Zuntz'sche Methode bislang am brauchbarsten, nur hielt man die Entnahme von 5 cc Blut als zu hoch und unbequem. Behufs Vereinfachung dieses Verfahrens liess C. S. Engel[2]) eine Capillarpipette anfertigen, deren Capillare angefüllt 0,05 cc (etwa einen Tropfen Blut) fasste, und die zur Abmessung kleinerer Blutstropfen noch in zehn Theile abgetheilt war. Oberhalb der birnenförmigen Erweiterung der Capillare war am Saugrohr die Marke 5,0 (= 5 cc) angebracht. Durch Einstich in die Fingerbeere lässt man nun einen Blutstropfen austreten, saugt ihn bis zur Marke 0,05 der Capillare ein und füllt die Pipette durch weiteres Saugen mit neutralem, destillirtem

1) Centralbl. f. d. med. Wissch. 1898, 913. 2) Berl. klin. Wchschr. 1898. 308.

Wasser bis auf 5 cc an. Diese Blutmischung bringt man in ein Bechergläschen und titrirt tropfenweise mit $^1/_{75}$-Normal-Weinsäure (1 g Säure auf 1 L) aus einer Glashahn-Bürette, bei welcher je 1 cc in Zwanzigstel getheilt ist. Nach jedem zugelassenen Tropfen Säure wird auf Lackmoidpapier getüpfelt; die Endreaction ist daran erkenntlich, wenn der in Mitte (durch Hämoglobin) gelblich gefärbte Tropfen an seinem Rande eine scharfe rothe Linie zeigt, was mit dem Blute von 30 gesunden Menschen durch 8 bis 10 Tropfen Titrirflüssigkeit erreicht wurde. Demnach entsprach die Alkalinität von 100 cc Blut 426,4 bis 533,0 mg NaOH, gegen 447,68 bis 508,96 mg nach der Löwy-Zuntz'schen Methode. Die Anwendung von neutralem Ammoniumoxalat, durch welches nach letzterem Verfahren den rothen Blutkörperchen das Hämoglobin entzogen werden soll, um auch dessen Alkalinität mit zu bestimmen, kann also, wie die Titrationen ergeben haben, durch Mischen von Blut mit Wasser ersetzt werden.

Ueber die Eisenbestimmung im Blute mittelst des Ferrometers von A. Jolles[1]). Die Schwankungen des Eisengehaltes im Blute lagen zwischen 0,0413 und 0,0559 Gewichtsprocenten. Es wurde auch beobachtet, dass die Färbekraft des Blutes und des letzteren Eisengehalt häufig wesentlich auseinander gingen. Bei einem schweren Diabetiker wurden im Blute wie im Harne verhältnissmässig höhere Eisenmengen bei vermindertem Haemoglobingehalte gefunden. Jolles ist der Ueberzeugung, dass die Menge des Haemoglobins nicht nach einer bestimmten Formel aus der gefundenen Eisenmenge berechnet werden dürfe, weil Eisen- und Haemoglobingehalt keine in einem unveränderlichen Verhältnisse zu einander stehende Grössen sind.

Kann das Einathmen von Chloroform die Bildung von Kohlenoxyd im Blut veranlassen? L. de Saint-Martin[2]) hat die Versuche von Degrez und Nicloux wiederholt. Er hat sich zur Bestimmung des Kohlenoxydes des Spectroscopes und zur directen Gehaltsermittelung des Kupferchlorürs bedient. Das Resumé seiner Arbeit ist, dass sowohl normales Blut als auch Blut von Thieren, die Chloroform eingeathmet haben, sobald man es bei 40° im Vacuum mit einer organischen Säure behandelt, kleine Mengen von Kohlenoxyd entwickelt (0,08 bis 0,2 %). Verf. glaubt nicht, dass das Gas im Blut präexistirt, sondern dass es vielmehr durch die Einwirkung von Säure auf eine im Blut enthaltene Substanz gebildet sein kann. Letztere Annahme würde sich beispielsweise vergleichen lassen mit der Bildung von Kohlenoxyd bei der Bestimmung des Sauerstoffs vermittelst alkalischer Pyrogallollösung. A. Degrez und M. Nicloux[3]) haben in Rücksicht auf diese Mittheilung neue Untersuchungen angestellt. Aus diesen geht hervor, dass normales Blut eine geringe Menge Kohlenoxyd enthält, dass aber in dem Blute chloroformirter Thiere weit grössere

1) Pharm. Post 1898. 29 vergl. dies. Ber. 1897. 648.
2) Compl. rend. 126. 533. 3) ebenda 548.

Mengen von Kohlenoxyd sich nachweisen lassen. Wodurch diese Vermehrung des Kohlenoxydgases in dem Blute anästhesirter Thiere zu Stande kommt, lassen die Verff. unentschieden. Der Hypothese von Saint-Martin, dass diese Vermehrung des Kohlenoxydgehaltes durch eine Einwirkung von Essigsäure auf das Blut sich erklären liesse, stimmen sie nicht bei. Bei einer Anästhesie mit reinem Chloroform wurde der Kohlenoxydgehalt höher gefunden als bei einer solchen mit einer Mischung von Alkohol und Chloroform. Weitere Versuche ergaben, dass, wenn Thiere mit Aether anästhesirt wurden, die im normalen Blut enthaltene Kohlenoxydmenge nicht zunimmt.

Zur Bestimmung von Trypsin im Blute wird aus letzterem nach Martz[1]) der Faserstoff entfernt und hierauf in 5 g Flüssigkeit das Gesammtalbumin bestimmt. Andererseits werden 5 g entfasertes Blut in einem Kölbchen 5 Stunden im Wasserbade bei 37° C. erwärmt und dann ebenfalls die Gesammtalbuminmenge ermittelt. Die Differenz zwischen beiden Wägungen giebt die durch Trypsin verdaute Menge Eiweissstoffe an und das Maass des Verdauungsvermögens vom Trypsin.

Ueber die Analyse des Magensaftes. L. Cordier[2]) schlägt an Stelle des bisher in Frankreich zu diesem Zwecke häufig angewandten Verfahrens von Havem und Winter das nachfolgende vor. Diese neue Methode beruht darauf, dass eine Mischung aus gleichen Theilen absoluten Alkohols und wasserfreien Aethers, einem Gemenge von Chlornatrium und Chlorlithium nur das letztere entzieht, während Chlornatrium ungelöst bleibt. Zur Ausführung einer Analyse des Magensaftes bringt man zu diesem Zwecke 5 cc desselben in eine kleine Schaale und fügt kohlensaures Lithium bis zur alkalischen Reaction hinzu. Man verdampft dann auf dem Wasserbade zur Trockne; hierbei werden freie und gebundene Salzsäure in Chlorlithium verwandelt. Nach dem Eindampfen erhitzt man dann zur Dunkelrothglut, fortwährend mit einem Glasstabe rührend, um eine Temperatursteigerung zu vermeiden. Das Glühen ist genügend, wenn man aus dem Glührückstand einen nicht oder nur wenig gefärbten Auszug erhalten kann. Nach dem Erkalten des Glührückstandes wird derselbe mit einer Mischung von Alkohol und Aether ausgezogen und mittelst eines kleinen Filters die alkoholisch-ätherische Lösung vom Kohlenrückstand getrennt. Zur Bestimmung der Salzsäure (freie und gebundene) verdünnt man die alkoholisch-ätherische Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser und titrirt dann nach Zusatz von einigen Tropfen Kaliumchromat mit $^1/_{10}$ Normal-Silberlösung. Man berechnet dann die Gesammtmenge der freien und gebundenen Salzsäure, die in 100 cc Magensaft enthalten sind. Um das im Rückstande enthaltene fixe Chlor zu bestimmen, behandelt man denselben mit heissem Wasser, säuert

1) Journ. de Pharm. et de Chiem. 1898, VII, 539.
2) Compt. rend. 126, 353.

mit 3 oder 4 Tropfen Salpetersäure an, kocht, um die Kohlensäure zu verjagen, filtrirt dann auf demselben Filter, das zur Trennung der alkoholisch-ätherischen Lösung vom Rückstande gedient hatte, wäscht wiederholt mit heissem Wasser aus, fügt einige Tropfen Natriumcarbonatlösung bis zur ganz schwachen alkalischen Reaction hinzu, titrirt das Chlor wie oben und berechnet dann auf Salzsäure in 100 cc Magensaft. Die Gesammtmenge des Chlors ergiebt sich aus den beiden Bestimmungen. Verf. weist noch auf die Vorteile dieser Methode hin und giebt zum Schluss Beleganalysen für sein Verfahren.

Für den qualitativen *Nachweis der freien Salzsäure im Magensafte* empfiehlt Jolles [1]) das von Freund und Töpfer vorgeschlagene Dimethylazobenzol. Giebt man einige Tropfen von diesem Reagens zu dem Mageninhalt, so entsteht, wenn freie Salzsäure zugegen ist, eine karminrothe Färbung. Da freie Milchsäure die Reaction nicht giebt, so ist der Ausfall der Probe für freie Salzsäure charakteristisch.

Schnelle Diagnose des Farbstoffes des Darmsande. Da die Kenntniss der die Färbung der Darmsande bewirkenden Substanzen oft eine Entscheidung darüber ermöglicht, ob die betreffenden Concremente der Galle oder ausschliesslich dem Darm entstammen, so hat Denigès [2]) ein Verfahren zur schnellen Feststellung dieser Thatsache ausgearbeitet: In ein Reagensglas bringt man eine etwa linsengrosse Menge des Sandes, 2 cc Wasser und ebensoviel einer Quecksilbersulfatlösung, welche durch Auflösen von 5 g Quecksilberoxyd in 100 cc Wasser und 20 cc reiner Schwefelsäure erhalten wurde. Man erhitzt eine Minute lang zum Sieden und filtrirt. Falls das Filtrat röthlichgelb oder roth erscheint und im Spectroskop ein Absorptionsband im Blau zeigt, so ist der Sand durch Urobilin gefärbt. Ausbleiben dieser Reaction beweist die Abwesenheit von Urobilin. Eine andere Probe der Substanz kocht man eine Minute lang mit 2 cc Eisessig. Wenn die Flüssigkeit farblos bleibt, sind keine Gallenfarbstoffe zugegen. Erscheint sie hingegen gefärbt, so kann sowohl Urobilin (mehr oder weniger röthlich), oder Gallenfarbstoff (gelb oder grünlich), oder ein Gemisch beider vorhanden sein. Zum Nachweise der Gallenfarbstoffe giesst man die essigsaure Lösung ab und vertheilt dieselbe auf zwei andere Reagensgläser. Zu der einen Hälfte giebt man einen Tropfen Wasserstoffperoxyd und kocht auf. Grünfärbung deutet auf Gallenbestandtheile hin. In das andere Reagensglas bringt man einen Tropfen 1 %ige Natriumnitritlösung, wobei Gallenfarbstoffe eine anfangs grüne Färbung geben, die schnell in Blau und schliesslich in Rothviolett übergeht. Diejenigen Concretionen, welche nur Urobilin enthalten, sind reine Darmsande und bestehen meist aus Magnesium- und Calciumphosphaten, mit oder ohne Calciumcarbonat, sehr oft in Begleitung von Pflanzenzellen, Steinzellen der Aepfel und Birnen. Ihre Farbe

1) Chem.-Ztg. 1898. 456. Journ. de Pharm. et de Cheim. 1898. VII 301.

ist braun oder grau. Essigsäure, selbst kochende, löst sie nur theilweise auf. Die meist gelb gefärbten Gallensande verdanken ihre Farbe dem Bilirubin. Sie bestehen aus einem Gemisch von Calciumcarbonat mit Cholesterin und werden von heisser Essigsäure leicht aufgenommen.

Die Vegetabilien im menschlichen Kote. Von J. Möller[1]). Auf Grund mikroskopischer Untersuchungen bestätigt Verf. die bisher wesentlich als das Resultat chemischer Analysen bekannte Thatsache, dass gesunde Individuen die Stärke der Cerealien und der Kartoffeln fast vollständig verdauen, auch dann, wenn die stärkehaltigen Nahrungsmittel nur unvollständig mechanisch aufgeschlossen waren, wie im Getreideschrot, Reis oder in Kartoffelschnitten. Es unterlag also nicht allein die Stärke, sondern auch die Zellen des Mehlkernes der Cerealien und Kartoffelknollen der Verdauung. Wurden die Nahrungsmittel dagegen in Form von Hülsenfrüchten oder grünen Gemüsen genossen, so ging die Stärke unverdaut ab. Die derbwandigen Zellen der reifen Hülsenfrüchte, die aus fast reiner Cellulose bestehen, scheinen also garnicht verdaut zu werden, so dass nur jener Theil der Leguminosenstärke, der nach mechanischer Zertrümmerung der Zellen aus diesen herausgefallen ist, der Ernährung zu gute kommt. Die Stärke der unreifen Hülsenfrüchte dagegen wird ebenso vollständig verdaut, wie der der Cerealien. Die Kleberschicht der Cerealien verhält sich jedoch bezüglich ihrer Verdaulichkeit und ihres Nährwerthes ähnlich wie bei den Leguminosen: ihre aus reiner Cellulose bestehenden Membranen werden nicht verdaut, ihr aus Eiweiss und Fett bestehender Inhalt nur soweit, als er durch Zerreissung der Zellhaut frei geworden ist.

1) Ztschr. f. Biol. Bd. 35, S. 291; d. Fortschr. d. Med. 1898, S. 295.

VI. Chemie der Nahrungs- und Genussmittel.

Allgemeines.

Am 2. und 3. November 1898 fanden in Berlin unter dem Vorsitze des Präsidenten des Kaiserl. Gesundheitsamtes Wirklichen Geheimen Ober-Regierungsrath Dr. Köhler in dem Dienstgebäude der genannten Behörde Berathungen der Commission deutscher Nahrungsmittelchemiker im Anschluss an die in früheren Jahren in Coburg und Eisenach abgehaltenen Versammlungen statt. Zur Berathung und Erledigung gelangten die Abschnitte: Bier, Wasser, Zucker, Fruchtsäfte und Gelées, welche in dem inzwischen erschienenen zweiten Hefte der Vereinbarungen zur einheitlichen Untersuchung und Beurtheilung von Nahrungs- und Genussmitteln (Verlag von J. Springor) zum Abdruck gelangt sind.

Im Jahre 1898 sind u. A. folgende Berichte öffentlicher und privater Untersuchungsanstalten erschienen und, soweit angängig und erforderlich, in den nachfolgenden Einzelabschnitten berücksichtigt worden.

a. Untersuchungsanstalten in Deutschland.

Jahresbericht des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Altona für die Zeit vom 1. April 1897 bis 31. März 1898. Dem Magistrate der Stadt Altona erstattet von D. A. Reinsch Vorsteher des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Altona.

Städtisches Nahrungsmitteluntersuchungsamt zu Bochum. Bericht über die Thätigkeit vom 1. April 1897 bis 31. März 1898 von W. Schulte Stadtchemiker.

Jahresbericht des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Breslau für die Zeit vom 1. April 1896 bis 31. März 1897 im Auftrage des Kuratoriums erstattet von Dr. Bernhard Fischer; Director des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Breslau.

Bericht über die Thätigkeit des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Dresden für die Zeit vom 1. Aug. bis 31. December 1896; erstattet von Robert Heinze, Director des Untersuchungsamtes.

Jahresbericht der öffentlichen Nahrungsmittel-Untersuchungsanstalt der Stadt Düsseldorf über die Thätigkeit der Anstalt vom 1. April 1896 bis 1. April 1897; von Dr. Loock, Stadt- und Gerichtschemiker.

Bericht pro 1897 des chemisch-technischen und hygienischen Institutes;

von Dr. Popp und Dr. Becker und der damit verbundenen landwirthschaftlichen Versuchs- und Controllstation unter dem Protectorate des landwirthschaftlichen Vereins Frankfurt a. M. Sonderabdruck aus dem Monatsberichte des Frankfurter landwirthschaftlichen Vereins No. 188. Frankfurt a. M. April 1898.

Bericht über die Thätigkeit des chemischen Untersuchungsamtes für die Provinz Oberhessen in Giessen, in der Zeit vom 1. April 1896 bis 1. April 1897. Erstattet vom Vorstande Dr. T. Günther.

Mittheilungen aus dem hygienischen Privatlaboratorium von G. Marpmann in Leipzig. Ztschr. für ang. Mikroskopie 1898. 3. 313.

Jahresbericht 1897 des chemisch-technischen Untersuchungs-Laboratoriums von Georg Buchner *in München.*

Bericht über die Thätigkeit der städtischen Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genussmittel in Nürnberg während des Jahres 1896; erstattet von dem Vorstande der Anstalt Professor Dr. H. Kämmerer.

Bericht über die Thätigkeit der städtischen Untersuchungsanstalt für Nahrungs- und Genussmittel zu Nürnberg während des Jahres 1897; erstattet von dem Vorstande Professor Dr. H. Kämmerer.

Jahresbericht des Pforzheimer städtischen Untersuchungslaboratoriums für das Jahr 1897; erstattet von Dr. von Roehl, Vorstand der städtischen Nahrungsmittelprüfungsanstalt Pforzheim.

Bericht des chemischen Untersuchungsamtes der Stadt Ulm a. D., für die Zeit vom 1. April 1896 bis 1. April 1898; erstattet vom Laboratoriumsvortand Hofrath Dr. Wacker.

b. Untersuchungsanstalten im Auslande.

Bericht über die Thätigkeit des cantonalen chemischen Laboratoriums Basel-Stadt im Jahre 1897; Dem Sanitätsdepartement erstattet von Dr. H. Kreis, Cantonschemiker.

Bericht über die Thätigkeit des cantonalen chemischen Laboratoriums in Bern im Jahre 1897; von Dr. F. Schaffer, Cantonschemiker. Separatabdruck aus dem Verwaltungsberichte der Direction des Innern, Abtheilung Sanitätswesen.

Jahresbericht des Cantonschemikers von St. Gallen über das Jahr 1897: Separatabdruck aus dem Jahresberichte über die Verwaltung des Medicinalwesens und über die öffentliche Gesundheitspflege des Cantons St. Gallen für 1897.

28. Jahresbericht des Staatsgesundheitsamtes von Massachusetts; Boston 1897. 920 Seiten.

Jahresbericht des Cantonschemikers des Cantons Thurgau für 1897.

In der Fortsetzung seiner *Untersuchungen über den Aschengehalt von Drogen* beschäftigte sich Hockauf[1]) zunächst mit Kaffeesurrogaten und fand in diesen folgende Aschenmengen:

Gerstenkaffee 2,216 %, Malzkaffee, candirt, 2,526 %, Surrogatkaffee (Leguminosen und Gerste) 1,570 %, Cucurnzkaffee 1,320 %, Reiskaffee 0,457 %, Mogdadkaffee (Samen von *Cassia occidentalis*) 4,4 %, Lupinenkaffee 3,645 %, Arachiskaffee 4,158 %, Eichelkaffee, pulv., 2,624 %; ganz 2,043 %, Feigenkaffee 4,545 %, Feigenkaffee mit Rübenpresslingen 4,125 bis 7,663 %, Weintrauben bei 100° getrocknet 3,529 %, Rosinen des Handels 2,175 %, gedörrte Birnen 2,360 %, ged. Zwetschen 2,133 %, Johannisbrot 2,30 %, gedörrte Zuckerrüben 8,70 %, rothe Rüben 7,31 %, Dattelkerne 0,92—1,094 %, Cichorienkaffee (Griesform) 3,57 %, (Brockenform) 3,79 %, Mohrrüben bei 100° getrocknet 10,07 %, Löwenzahnwurzel bei 100° getrocknet 7,72 %. Ausserdem wurden von Kaffeesurrogaten noch eine grössere Zahl von unbearbeiteten Cerealien untersucht. Eine längere Reihe von Aschenbestimmungen wurde mit Cacaosamen unternommen. Guarana

1) Ztschr. d. allg. oest. Apoth.-V. 1898. No. 17—19.

gab 1,543—1,730 % Asche, der Aschengehalt von Colasamen betrug 1,939 %, von Lycopodium 3,308 %, Pinus-Pollen 4,738 %, Cardamomen (Malabar, Früchte) 4,781 % (Ceylon, Früchte) 10,738 %, Semen Paradisi 1,963 %, Fructus Juniperi 3,088 %, Wurmmehl 2,297 %, Haselnussschalenpulver 1,125 %, Reisschalen 10,050 %, Wallnusssteinschalenpulver 0,70 %, Leinsamen 4,005 %, Leinkuchenmehl 6,80 %, süsse Mandeln bei 100° getrocknet 3,139 %, Mandelkleie 6,39 %, Paprika (Fruchthaut) 6,78 %. Die Zahlen beziehen sich auf lufttrockene Substanz.

Auch diesmal hat der Verf. wieder sein besonderes Augenmerk auf den in Salzsäure unlöslichen Rückstand der Aschen, also das Kieselskelett der Pflanzen gelegt. Er hält die microscopische Prüfung dieses Rückstandes für eine wichtige Vervollständigung der Beschreibung und Kennzeichnung der Drogen. Vorzugsweise unterliegt das Hautgewebe der Pflanzen der Verkieselung, seltener das Gefässbündelsystem und Grundgewebe. Die Kieselsäure findet sich sowohl ausserhalb der Zelle als Ablagerung, als auch in den Membranen, im Zellinnern und Interzellularräumen. Bei den Orchideen, Musaceen, Marantaceen, Palmen u. s. w. ist sie in Form von Kieselkernen in eigenen Zellen abgelagert. Die verkieselte Schicht in den Membranen ist oft so mächtig entwickelt, dass prachtvolle Skelette erhalten werden. Das Zellinnere enthält nicht selten reichliche Kieseleinlagerungen, so dass sich genaue Ausgüsse des Zellinnern, oft auch der Porencanäle ergeben. Ebenso werden Ausgüsse von Interzellularen erhalten. Mächtige Kieseleinlagerungen enthalten vor allem vielfach die Blätter und zwar theils in den Membranen der Epidermis, der Trichome, des Schwammparenchyms, theils sogar in der Nervatur oder in den Cystolithen. Gleiche Verhältnisse bieten häufig die Blattstiele und Stengel. In den Früchten ist die Ablagerung der Kieselsäure weit geringer, in der Fruchthaut verkieselt sind die Früchte von Gramineen, Cyperaceen, Zingiberaceen u. s. w. Unter den dicotylen Pflanzen wären die Früchte von Piper nigrum L., Cubeba officinalis Miq., Galium Aparine L. etc. zu nennen. Die Verkieselung der Blattgebilde steht indessen durchaus nicht in Zusammenhang mit der Verkieselung von andern Theilen derselben Pflanze. Gattungen derselben Familie zeigen häufig analoge Verkieselungen. Die Verkieselung der Samen ist in der Regel selten, sie betrifft die Samenschale und zwar sowohl die Membranen wie das Zellinnere (Cardamom, Paradieskörner, Steinnüsse, Dattelsamen). Rinden und Hölzer enthalten meist geringe Mengen von Kieselsäure, doch giebt es auch Ausnahmen, wie beispielsweise China-, Cascarilla-, Cardamomrinden. Unter den Wurzeln ist die von Leontodon Taraxacum L. erwähnenswerth, welche ziemlich reich an Kieselsäure ist.

Anwendung der Electrolyse der Kupfersalze auf die Soxhlet'sche Zuckerbestimmung. Zur Ueberführung des durch Reduction der Fehling'schen Lösung gefällten Kupferoxyduls in eine zur Wägung geeignete Form sind bereits zahlreiche Vorschläge gemacht worden, ohne dass sie die von Soxhlet vorgeschlagene Bestimmung als metallisches Kupfer hätten verdrängen können. Eine

ganz neue Modification dieser Bestimmung wird nun von P. Tarulli[1]) empfohlen. Derselbe ermittelt die Menge des gefällten Kupferoxyduls durch Electrolyse und zwar entweder indem er durch Electrolyse des alkalischen Filtrates vom Kupferoxydul die Menge des noch in Lösung befindlichen Kupfers bestimmt, oder indem er das gefällte Kupferoxydul auflöst und die saure Lösung electrolysirt. Beide Verfahren ergaben gut übereinstimmende Resultate, die zwar von den nach Soxhlet erhaltenen etwas abwichen, doch vom Verfasser für die richtigen gehalten werden, da seine Methode die genauere ist. Die Ausführung der Bestimmung gestaltet sich folgendermaassen:

Nach dem Kochen der Zuckerlösung mit einer abgemessenen Menge Fehling'scher Lösung von bekanntem Gehalt wird, da anderes Papier das Kupferoxydul nicht völlig zurückhält, durch schwedisches Filtrirpapier filtrirt, gut ausgewaschen und das Filtrat soweit eingedampft, dass es in eine Platinschale übergespült werden kann. Alsdann erhitzt man auf 73 bis 75° C. und unterwirft in bekannter Weise der Electrolyse, indem man sich eines Bunsen-Elementes oder einer Thermosäule bedient. Eine durch die Zersetzung von Seignettesalz herbeigeführte geringe flockige Abscheidung ist ohne Belang, da dieselbe beim nachherigen Ansäuern und Auswaschen völlig entfernt wird. Das Kupfer bildet einen festen Ueberzug auf der Schale, besitzt aber im Gegensatz zu dem aus saurer Lösung gefällten schön rothen Kupfer eine kaffeebraune Farbe, welche Verfasser der Bildung der schon von Schützenberger beschriebenen allotropen Modification des Kupfers zuschreibt. Zur Controle dieser Bestimmung kann man auch den auf dem Filter verbliebenen Niederschlag von Kupferoxydul auflösen und die saure Flüssigkeit electrolysiren. Allerdings ist dabei zu berücksichtigen, dass die Verwendung stark salpetersaurer Lösungen zu falschen Resultaten führt. Da nun aber andererseits das Kupferoxydul in Schwefelsäure schwer löslich ist, so löst man dasselbe am besten in Salpetersäure und führt diese Lösung durch Eindampfen mit Schwefelsäure in das Sulfat über. In einfacherer Weise erhält man eine direct zur Electrolyse geeignete Flüssigkeit, wenn man den Filterinhalt mit 2 bis 3 cc einer heissen Mischung von 3 Th. Salpetersäure (1,18) und 8 Th. Schwefelsäure (1,07) behandelt. Die Electrolyse des alkalischen Filtrates wie der sauren Lösung ergiebt dieselben Werthe.

In einer weiteren, in Gemeinschaft mit E. Mameli Cubeddu ausgeführten Untersuchung hat Verfasser sein neues Verfahren auf die Bestimmung von Dextrose, Lactose, Galactose und Maltose ausgedehnt und überall befriedigende Resultate erhalten. Versuche, das Kupfer durch Metall, insbesondere durch Zink oder Cadmium, auszufällen, führten hingegen in Folge mannigfacher Schwierigkeiten nicht zum Ziel.

Ein neues Titrirverfahren zur Bestimmung von Traubenzucker und Milchzucker. Zur Vereinfachung der Allihn'schen Zuckerbestimmung schlägt E. Riegler[2]) vor, den Kupfergehalt eines bestimmten Volum Fehling'scher Lösung vor und nach dem Kochen mit der Zuckerlösung jodometrisch zu bestimmen. 20 cc Fehling'scher Lösung werden mit 100 cc Wasser und 2 cc Schwefelsäure versetzt. Nach dem Erkalten giebt man 1 g Kaliumjodid in 10 cc Wasser gelöst hinzu und titrirt nach 10 Minuten unter Zusatz von 3 cc Stärkelösung mit $^1/_{10}$-Normal-Thiosulfat-

1) Monit. Scientif. 1897. 838 2) Ztschr. f. analyt. Chem. 1898. 22.

lösung. Nach der Gleichung: $2CuSO_4 + 4KJ = 2K_2SO_4 + Cu_2J_2 + J_2$ ergiebt sich die dem freigewordenen Jod entsprechende Kupfermenge. Weitere 20 cc Fehling'sche Lösung kocht man mit 30 cc Wasser und 10 cc der höchstens 1 %igen Zuckerlösung, filtrirt, wäscht aus und titrirt wie vorhin. Die Differenz beider Bestimmungen ergiebt das reducirte Kupfer. Den entsprechenden Zuckergehalt entnimmt man der Tabelle von Allihn. Um den Milchzuckergehalt der Milch zu bestimmen, ist eine vorhergehende Abscheidung der Eiweissstoffe erforderlich. Am einfachsten erreicht man dieselbe mit dem Asaprolreagens[1]). 15 cc von demselben giebt man in ein 100 cc Messkölbchen, fügt 10 cc Milch hinzu und füllt mit Wasser zur Marke auf. Nach kräftigem Umschütteln erwärmt man auf 60° C. und filtrirt. 20 cc des wasserklaren und völlig eiweissfreien Filtrates werden wie vorhin behandelt und der dem reducirten Kupfer entsprechenden Milchzuckergehalt der Soxhlet'schen Tabelle entnommen. Bei Verwendung einer Kupferlösung von genau bekanntem Gehalt kann man sich natürlich mit der Titration nach der Reduction begnügen. Zur schnellen Darstellung der Stärkelösung empfiehlt Verfasser die Verwendung der in Apotheken käuflichen Oblaten. Er schüttelt ein 8 cm langes Stück mit 40 bis 50 cc Wasser und filtrirt. Die erhaltenen Resultate sollen mit den gewichtsanalytischen übereinstimmen.

Eine neue colorimetrische Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure. Um sehr geringe Mengen Phosphorsäure in einfacher Weise und möglichst kurzer Zeit zu bestimmen, haben Adolf Jolles und Friedrich Neurath[2]) ein auf colorimetrischer Grundlage beruhendes Verfahren ausgearbeitet. Nachdem Versuche, den gelben Niederschlag von Ammoniumphosphormolybdat in Natriumcarbonat zu lösen und den Gehalt an Ammoniak mit Nessler's Reagens zu ermitteln, nicht zu befriedigenden Resultaten geführt hatten, gelang es den Verf., schliesslich genaue Werthe zu erhalten, wenn sie die zu prüfende Flüssigkeit mit Kalium- oder Natriummolybdat vermischten und die Stärke der entstehenden Gelbfärbung mit unter denselben Bedingungen hergestellten Vergleichsflüssigkeiten von bekanntem Phosphorsäuregehalte verglichen. Da sich hierbei herausstellte, dass das Kaliummolybdat die schärfste Gelbfärbung erzeugt und dass die Stärke der letzteren bei 80° C. am grössten ist, so verfahren sie in folgender Weise: 20 cc der zu untersuchenden, völlig farblosen Flüssigkeit, welche höchstens 0,001 g Phosphorsäure enthalten sollen, bez. auf diesen Gehalt zu verdünnen sind, werden mit 1 cc des Molybdänreagens (8 g Kaliummolybdat in 50 cc Wasser gelöst und mit 50 cc Salpetersäure 1,2 gemischt) versetzt. Gleichzeitig mischt man in genau gleich weiten Probirröhren je 20 cc destillirtes Wasser mit so viel Natriumphosphatlösung, dass ihr Gehalt aufeinanderfolgend 0,001,

1) dies. Bericht 1897. 274. 2) Nach einem Sonderabdrucke aus den Sitzungsberichten d. kaiserl. Academie d. Wissenschaften in Wien, durch Pharm. Centralh. 1898.

0,00075, 0,0005 etc. g P_2O_5 beträgt, giebt ebenfalls 1 cc des Reagens hinzu, erhitzt nun alle Probirröhren in einem Wasserbade auf 80° und vergleicht die Farbe. Die Methode gestattet genaue Differenzirungen zwischen 0,001, 0,00075, 0,0005 etc. g P_2O_5. Besonders empfehlen die Verfasser die Methode zur Bestimmung der Phosphorsäureim Blute Lebender, wo nur sehr geringe Blutmengen leicht entnommen werden können, ferner zur Bestimmung der Phosphorsäure in Nahrungsmitteln, die nur geringe Mengen davon enthalten, wie z. B. in Wein, Bier, Milch etc. und endlich im Wasser. Die Gegenwart anorganischer Salze, wie sie z. B. meist nur in kleinen Mengen in einem natürlichen Wasser vorzukommen pflegen, übt auf den Farbenton keinen Einfluss aus, hingegen wurde bei Wässern, welche sehr reich sind an anorganischen Salzen, insbesondere an Eisen und Kieselsäure, eine Beeinträchtigung der Genauigkeit festgestellt.

Zur Bestimmung der Borsäure in Nahrungsmitteln. Die Verwendung von Borsäure und deren Salzen zur Conservirung von Nahrungsmitteln nimmt immer grösseren Umfang an. Besonders bedient man sich seit einiger Zeit des sog. „Glacialin“, eines Gemisches von 3 Th. Borsäure mit 1 Th. Borax. Um die Bestimmung eines derartigen Zusatzes in einfacher Weise zu ermöglichen, hat L. de Koningh [1]) der Borsäure schon in Mengen von 1% als gesundheitsschädlich bezeichnet, ein einfaches Verfahren ausgearbeitet: 5 g Substanz werden mit 1 Tropfen Natronlauge eingetrocknet und verbrannt. Die rückständige Kohle wird nach dem Ausziehen mit Wasser völlig verascht, und die Asche mit heissem Wasser aufgenommen. Zu den vereinigten wässerigen Lösungen fügt man 1 Tropfen Methylorange und titrirt mit $^1/_{10}$-Normal-Schwefelsäure bis zur schwachen Rothfärbung, kocht zur Entfernung der Kohlensäure eine Minute lang, lässt abkühlen und setzt nun die Hälfte des Flüssigkeitsvolums an Glycerin hinzu. Alsdann titrirt man mit $^1/_{10}$-Normal-Natronlauge unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator. Die Natronlauge war vorher auf Borsäure eingestellt worden und zwar auf eine möglichst ebenso grosse Menge, wie in dem analysirten Nahrungsmittel enthalten ist, unter Verwendung der gleichen Mengen Wasser und Glycerin, wie sie in dem Versuche zur Anwendung gelangten. Um die Borsäure in der Milch zu bestimmen, setzt man auf 10 g Milch 1 cc Natronlauge hinzu. Zur Bestimmung der Borsäure in rohen Eiern nimmt Verf. von dem durch kräftiges Schlagen gehörig gemischten Inhalt 5 g, versetzt mit einem Tropfen Natronlauge und verfährt weiter, wie vorhin beschrieben. Der Gehalt der Eier an Alkaliphosphat verursacht hier einen kleinen Fehler, der aber nach zahlreichen Analysen de Koningh's fast constant ist, und den er dadurch behebt, dass er von der Zahl der verbrauchten cc $^1/_{10}$-Normal-Natronlauge 3 cc subtrahirt. Die so erhaltenen Resultate sind genau genug, und die Methode ist weit

1) D. Journ. de Pharm. et de Chim. 1897. VI. 113.

einfacher, als wenn man Phosphorsäure und Borsäure vermittelst des unlöslichen Calciumphosphates trennen wollte.

Durch Vereinigung der beiden bisher üblichen Methoden der *Bestimmung der Borsäure* nämlich durch Destillation mit Methylalkohol und durch Titration der mit Glycerin gemischten Borsäurelösung erlangte Thomas S. Gladding[1]) befriedigende Resultate, wenn er in folgender Weise verfuhr: 1 g der borsäurehaltigen Substanz wird mit etwas 95%igen Methylalkohol in ein 150 cc Kölbchen gespült und mit 5 cc sirupöser 85%iger Phosphorsäure versetzt. Das Kölbchen ist durch einen doppeltdurchbohrten Kork einerseits mit einem Kühler verbunden, während durch die andere Durchbohrung ein bis auf den Boden reichendes Glasrohr führt, durch welches Methylalkoholdampf eingeleitet werden kann. Der letztere wird in einem auf dem Wasserbade erwärmten Kolben entwickelt. Gleichzeitig erhitzt man das die Borsäure enthaltende Kölbchen mit einer kleinen Gasflamme in der Weise, dass die Flüssigkeit zwischen 15 und 25 cc bleibt. Nach 1/2-stündiger Destillation wird das etwa 100 cc betragende Destillat mit einer gegen Phenolphtaleïn genau neutralisirten Mischung aus 40 cc Glycerin und 100 cc Wasser versetzt und mit Normal-Natronlauge titrirt. Darauf destillirt man von Neuem, titrirt das neue Destillat in gleicher Weise und setzt dies so lange fort, bis keine Säure mehr übergeht. Im Allgemeinen ist die Destillation jedoch in 30 Minuten beendet. Natürlich müssen alle Reagentinen vorher geprüft werden; eine etwa vorhandene Acidität würde von dem Resultate abzuziehen sein. Auch empfiehlt es sich, zur Vermeidung von Verlusten mit einem Aspirator gelinde an der Vorlage zu saugen.

Colorimetrische Bestimmung des Eisens im Weine und in der Milch. E. Ewers prüfte zunächst das im Handbuche der Wasseruntersuchung von Tiemann-Gaertner aufgenommene colorimetrische Verfahren zur Eisenbestimmung im Wasser auf seine Zuverlässigkeit und fand, dass Kaliumferrocyanid zu erwähntem Zwecke nicht brauchbar ist, während eine 10%ige Kaliumrhodanidlösung zu vollkommen übereinstimmenden Werthen führte. Ein anderes Verfahren wurde von F. Gerhard[2]). bekannt gegeben, welches auf der Färbung von Ferro- oder Ferrisalzen durch Tanninlösung in neutraler oder schwach alkalischer Lösung beruht und das bei der Nachprüfung für Trinkwasser ebenfalls genaue Werthe ergab. Dieses Gerhard'sche Verfahren ist von Ewers[3]) auch bei Rothwein angewendet worden. Er dampfte 50 cc Wein ab, veraschte, behandelte den Rückstand mit einigen Tropfen Salzsäure und ergänzte mit Wasser auf 50 cc. Von dieser Lösung wurden 10 cc nach Zusatz von etwas Kaliumcitrat (hält das Eisen gelöst) mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht, der Ueberschuss an letzterem verjagt, die Lösung nach Verdünnen mit wenig Wasser

1) Chem. Ztg. 1898. Rep. 118. 2) Pharm. Centralh. 1893. 137.
3) Apoth. Ztg. 1898. 536.

quantitativ in den Colorimetercylinder (Wolff) gebracht und nach Zufügen von 20 cc Natriumpyrophosphatlösung und 5 Tropfen Tanninlösung auf 100 Th. mit Wasser ergänzt. Die Vergleichsflüssigkeit im zweiten Cylinder bestand aus 1 cc Eisen-, 20 cc Natriumpyrophosphat- und 5 Tropfen Tanninlösung, verdünnt auf 100 Th. (Die Stärke jener Lösungen ist von Gerhard genau vorgeschrieben.) Der Farbenton von 100 Th. Untersuchungsflüssigkeit entsprach 78 Th. Vergleichslösung, was für 1 L. Wein 0,0078 g Eisen ergiebt (Eisenlösung = 0,1 g Fe in 1000). Derselbe Rothwein hatte, nach Bornträger's[1]) Methode, welcher die Färbung der Eisenoxydsalze durch Kaliumrhodanid zu Grunde liegt, geprüft, einen Eisengehalt von 0,008 g im Liter ergeben. Zur Bestimmung des Eisens in der Milch war das Gerhard'sche Verfahren nicht anwendbar, da das Erdalkalipyrophosphat der Asche nicht wieder in Lösung ging und die Entfernung des Calciums Unzuträglichkeiten nach sich zog. Die Anwendung des Bornträger'schen Verfahrens war erst dann möglich, nachdem in der Milchasche eine Trennung der Phosphate vom Eisen stattgefunden hatte (Eisenrhodanid würde durch die Phosphate zersetzt werden). Ewers führte die Bestimmung in folgender Weise durch. Die Asche von 200 cc Milch wurde mit dem gleichen Gewichte entwässerter Soda unter Zusatz von etwas Pottasche und Natronsalpeter geschmolzen und die Schmelze mit heissem Wasser ausgezogen, wodurch gebildete Alkaliphosphate entfernt wurden. Die ungelöst gebliebenen Erdalkalicarbonate sammt Eisenoxyd, gut ausgewaschen, löste man in 10 cc verdünnter Salzsäure (1,1), spülte die Lösung mit Wasser in den Colorimetercylinder und ergänzte nach Zusatz von 5 cc 10%iger Kaliumrhodanidlösung auf 100 Th. (I). Im zweiten Cylinder wurde 1 cc Bornträger'sche Eisenchloridlösung[2]) in derselben Weise zum Vergleiche vorbereitet (II). 52 Th. der Lösung I stimmten im Farbentone mit 100 Th. der Lösung II überein; rechnerisch ergeben sich hiernach für 200 cc Milch 0,192 mg Eisen oder 0,96 mg im Liter. Ein geringer Eisengehalt der anzuwendenden Salzsäure schadet nicht, weil ja beide Cylinderflüssigkeiten gleichviel von dieser verdünnten Säure enthalten. Das Wolff'sche Colorimeter gestattete die Erkennung der Farbenunterschiede bei Differenzen von 2 bis 4 Theilstrichen noch recht deutlich, was bei 3 Th. Differenz einen Fehler von nur 0,006 mg Eisen im vorliegenden Falle bedingen würde.

Den Eisengehalt vegetabilischer Nahrungsmittel etc. bestimmte E. Häusermann[3]) und fand in 100 g Trockensubstanz mg Fe: Reis 1—2,5, Gerstengraupen 1,4—1,5, Weizenmehl No. 0 1,6,

1) Chem. Ztg. 1896. 398. 2) Diese Lösung wird dargestellt, indem man 0,1 g reinen Blumendrahtes in verdünnter Salzsäure löst, mit Salpetersäure oxydirt, deren Ueberschuss verdampft, den Rückstand mit wenig Salzsäure aufnimmt und nach Zufügen von 100 cc verd. Salzsäure mit Wasser auf 1 L. bringt. 3) Ztschr. f. physiolog. Chem. 1897. 555.

Feigen 3,7, Himbeeren 3,9, geschälte Haselnüsse 4,3, rohe Gerste 4,5, Kohl, innere gelbe Blätter 4,5 — äussere grüne Blätter 16,5, geschälte Mandeln 4,9, Heidelbeeren 5,7, Erbsen 6,2, schwarze Kirschen ohne Steine 7,2, rothe 10,5, Carotten 8,6, Spargeln 20,0.

Einen Apparat zur Bestimmung des Stickstoffes nach Kjeldahl beschrieb H. Bremer[1]). Die Verbrennung wird in Kolben von Schott schem Glase vorgenommen, die einen langen Hals von möglichst gleichmässiger Weite (35 mm lichte Weite) haben, der mit einer auf beiden Seiten abgekürzten und abgeschrägten Pipette zu verschliessen ist. Nach dem Verbrennen giesst man zu der vollständig erkalteten Säure unter Umschwenken des Kolbens in einem Schuss 100 cc kaltes Wasser, kühlt wieder ab und verbindet mit dem Destillationsapparate. Als Verschluss dient ein Gummistopfen mit zwei Durchbohrungen, durch welchen die Dampfleitungsröhren führen. Das Dampfzuleitungsrohr trägt an seinem nach abwärts gerichteten Theile oben einen Tropftrichter mit Glashahn, der auch durch ein Gummistück mit Quetschhahn ersetzt werden kann, an seinem aufwärts gerichteten Theile ein mit Quetschhahn verschlossenes Ventil. Durch den Trichter giebt man die Lauge zu, welche sich auf dem Boden des Kolbens unter der kalten verdünnten Schwefelsäure sammelt und erst nach Verschluss des Ventils durch den in einem Wasserkessel entwickelten Dampf gemischt wird. Die Destillation verläuft äusserst schnell und glatt, ohne Siedeverzug und Stossen. Zu beachten ist, dass alle Dampfleitungsröhren genügend weit (8 mm lichte Weite) und an ihrem unteren Theile gut abgeschrägt sein müssen. Der Apparat kann auch zur Bestimmung von Ammoniak neben organischer Substanz mittelst Magnesia oder Baryumcarbonat dienen.

Zur Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl-Gunning. Der bereits im Jahre 1898 von J. W. Gunning vorgeschlagene Zusatz von Kaliumsulfat zu der zum Aufschliessen der stickstoffhaltigen Substanzen benutzten Schwefelsäure leistet auch nach neueren Untersuchungen von K. Wedemeyer[2]) ausgezeichnete Dienste, indem dadurch die Zersetzung erheblich beschleunigt wird, ohne dass die Genauigkeit der Methode dadurch beeinträchtigt würde. Verf. setzt auf 20 cc der gebräuchlichen Mischung von Schwefelsäure mit Phosphorsäureanhydrid und Quecksilber 10 g Kaliumsulfat hinzu. Bei stark schäumenden Substanzen empfiehlt er, das Salz erst nach dem ersten Aufkochen zuzugeben. Während die Aufschliessung mit der gewöhnlichen Säuremischung mindestens 2 Stunden beanspruchte, erwies sie sich bei Verwendung von Kaliumsulfat stets in 30 Minuten beendigt.

Als beste Oxydirungsflüssigkeit bei Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl empfiehlt A. Atterberg[3]) eine Mischung aus 20 cc conc. Schwefelsäure und 15 bis 18 g Kaliumsulfat, der man etwas Quecksilber zufügt. Substanzen mit Neigung zum Schäumen müssen erst gelöst sein, bevor das Kaliumsulfat zugesetzt wird. Nach etwa 30 Min. soll die Flüssigkeit (in 250 cc Kolben befindlich) farblos erscheinen, das Kochen aber behufs völliger Oxydation noch 15 Min. fortgesetzt werden. Der Quecksilberzusatz kann event. auch wegbleiben. Dem Verf. diente Moorerde als Versuchsobject.

Vergleich der gebräuchlichen Methoden zur Bestimmung der

1) Ztschr. für Nahrung u. Genussm. 1898, S. 316. 2) Chem. Ztg. 1898, S. 21. 3) Chem. Ztg. 1898. 505.

Stärke von W. H. Krug und H. W. Wiley[1]. Verff. gelangen auf Grund ihrer Versuche zu folgenden Schlüssen: 1. Alle Methoden, welche auf der Bestimmung des Drehungsvermögens des in lösliche Stärke oder Dextrin umgewandelten Stärkemehles beruhen, sind mit schweren Fehlerquellen verknüpft und ungenau. Ihr einziger Vorzug ist Zeitersparniss. 2. Bei der Hydrolyse unter Druck ist die Gefahr der Karamelbildung nicht ausgeschlossen, vermieden wird sie durch die Gegenwart organischer Säuren, von welchen Salicylsäure zu empfehlen ist; da hierbei jedoch die Pentosane gleichfalls hydrolysirt werden, so muss die Menge des entstandenen Pentosenzuckers in Abzug gebracht werden. 3. Die Methode Lindet (Lösen der Proteinsubstanzen mit Pepsin und directe Wägung der durch das Siebtuch gegangenen Stärke) bringt nicht reine Stärke zur Wägung: da aber Verluste und Unreinigkeit sich compensiren können, so werden die Resultate manchmal korrect. 4. Gute Resultate werden durch Combination der Lindet'schen Methode mit dem Diastase-Verfahren erzielt. 5. Die Diastasemethode ohne Druck, bei Benutzung frisch bereiteter Diastase giebt brauchbare Resultate. Pentosane werden kaum gelöst und sind zu vernachlässigen. Ueber die Verwendung von Taka-Diastase sind noch Versuche anzustellen. 6. Versuche mit Speichel als Stärkelösungsmittel haben Verff. nicht angestellt. 7. Die Summe der für die Einzelbestandtheile einer Cerealie gefundenen Procentwerthe ergiebt nicht 100, was nach Verff. durch Verluste bei der Bestimmung der Asche und weiter dadurch veranlasst sein kann, dass in den Getreidekörnern geringe Mengen von Pentosan-Lignocellulose enthalten sind, welche bei der Bestimmung bisher nicht genügend berücksichtigt werden konnten.

Milch.

Die Bestandtheile der Frauenmilch und Kuhmilch von Camerer und Söldner[2].

Ueber Ziegenmilch und Ziegencolostrum von Steinegger[3].

Untersuchungen über die Zusammensetzung des Colostrums mit besonderer Berücksichtigung der Eiweissstoffe desselben stellte H. Tiemann[4] in der milchwirthschaftlichen Versuchsstation Kiel an. Er bestimmte das spez. Gew. mittelst Pyknometers, den Stickstoffgehalt nach Kjeldahl, woraus die Stickstoffsubstanzen durch Multiplication mit 6,37 berechnet wurden, das Fett nach der Refractometer-Methode von Wollny, den Zucker gewichtsanalytisch nach Soxhlet und die Asche. Die Trockensubstanz wurde aus der Gesammtsumme der erhaltenen Ergebnisse ermittelt. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind tabellarisch zusammengestellt[5].

Einen neuen eiweissartigen Bestandtheil der Milch hat A. Wroblewski[6] entdeckt. Ausser in der Frauenmilch fand Verf. diesen Körper, den er *Opalisin* nannte, da die Lösungen desselben opalisiren, auch in der Kuhmilch in geringer Menge, und bei der

1) Chem. Ztg. 1898, Rep. 119. Ztschr. f. Unters. d. Nahr. und Genussmittel 1898. 639. 2) Ztschr. Biol. 1898. 277—113.
3) Milchzeitung 1898. 856. 4) Ztschr. f. physiolog. Chem. XXV, 1898, S. 363. 5) Apoth.-Ztg. 1898. 695. 6) Durch Apoth.-Ztg. 1898, No. 100.

Stutenmilch war der Gehalt an Opalisin etwa in der Mitte zwischen Frauen- und Kuhmilch.

Der Ursprung des Milchfettes wurde von W. Jordan und C. Jenter[1]) zu erforschen versucht. Als Ergebniss der mit einer jungen, kräftigen Jersey-Kuh angestellten Fütterungsversuche stellten die Genannten fest, dass das in der Milch ausgeschiedene Fett nicht allein aus dem Fette des Futters oder des Thierkörpers, noch aus Proteïn, sondern zum grössten Theile aus den Kohlenhydraten des Futters herrühre.

Einfluss verschiedener Fütterung auf den Säuregrad und Fettgehalt der Milch von A. Dallmayr[2]).

Die *Wirkung von Sesamkuchen und Sesamöltränken auf die Milchsecretion und Butterqualität sowie die Reaction des dabei gewonnenen Butterfettes* von E. Ramm und W. Mintrop[3]). Verf. haben in keinem Falle die Furfurolreaction mit der Butter von mit Sesamkuchen und Sesamöl gefütterten Kühen erhalten. Die Angaben anderer Autoren, dass die Butter solcher Kühe die Sesamölreaction mit Furfurol gebe, haben die Verff. also nicht bestätigen können.

Einige Beobachtungen über den Einfluss der Sterilisation auf die chemische Beschaffenheit der Milch. Von A. Wróblewski[4]).

Ueber *aseptische Milchgewinnung* von Backhaus[5]).

Eine *verbesserte Milchwaage* von H. Droop-Richmond[6]).

Practisches *Verfahren zur Conservirung der Milchproben*, welche zur Besichtigung entnommen worden sind und *Analyse coagulirter Milch* von P. Dorning[7]).

Ueber die *Probenahme von Milch* von C. L. Penny[8]).

Die Milchcontrole in der Stadt Plauen i. V. von A. Forster[9]).

Die Zusammensetzung von Milch und Molkereiproducten von H. Droop-Richmond[10]). Um Proben mit einem Gehalt von weniger als 8,5 fettfreier Trockensubstanz, welche aber nicht verfälscht zu sein brauchen, von mit Wasser verfälschten Proben zu unterscheiden, bestimmt Verf. die Asche und den Stickstoff, weil er diese in unverfälschten Proben stets normal, in gewässerten natürlich niedriger gefunden hat. Zur *Fettbestimmung im Rahm* empfiehlt Verf. folgendes Verfahren:

4 g Rahm werden in einer Platinschaale abgewogen und auf dem Wasserbade eingedampft. Nach etwa einer Stunde giebt man Amylalkohol dazu, decantirt die Amylalkoholfettschicht und wiederholt dieses etwa sechs Mal. Die Schaale, die nun nur noch die fettfreie Trockensubstanz des Rahmes enthält, wird bei 100° getrocknet und das Fett der Differenz bestimmt. Die fettfreie Trockensubstanz kann man noch zur Aschebestimmung benutzen.

Ueber den Verkehr mit Kuhmilch. Eine neuerdings für Berlin erlassene „Polizei-Verordnung, betreffend den Verkehr mit Kuh-

1) Oesterr. Chem.-Ztg. 1898. 96. 2) Molkereiztg. 1898. 147. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Gen.-Mittel 1898. 648. 3) Milchztg. 1898. 257. Ztschr. f. Unters. der Nahr.- u. Gen.-Mittel 1898. 699. 4) Apoth.-Ztg. 1898.
5) Molkereiztg. 1898. 8. 1—2. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Gen.-Mittel 1898. 339. 6) Analyst. 1898. 2. Ztschr. f. Unters. d. Nahr. u. Gen.-Mittel 1898. 211. 7) Ztschr. f. angew. Chem. 1898. 137. 8) Deleware Stat. Rpt. 1896. 132; Ztschr. f. Unters. der Nahr.- u. Gen.-Mittel 1898. 411.
9) Ztschr, f. oeff. Ch. 1898. 139. 10) Analyst. 1898. 89; Ztschr. für Unters. der Nahr.- u. Gen.-Mittel 1898. 649.

milch" bestimmt u. A. folgendes: Als „Vollmilch" darf nur Milch bezeichnet werden, welcher kein Milchbestandtheil entnommen und nichts hinzugesetzt ist, und welche einen Fettgehalt von wenigstens 2,7 % und ein specifisches Gewicht von mindestens 1,028 = 14° des polizeilichen Milchprobers bei 15° C. hat. Als „Halbmilch" darf nur Milch bezeichnet werden, welche einen Fettgehalt von mindestens 1,5 % und ein specifisches Gewicht von mindestens 1,030 entsprechend 15° des polizeilichen Milchprobers bei 15° C. hat. Als „Magermilch" darf nur entfettete Milch bezeichnet werden, deren specifisches Gewicht wenigstens 1,032 entsprechend 16° des polizeilichen Milchprobers bei 15° C. beträgt. Als „Kindermilch", „Säuglingsmilch", „Sanitätsmilch", oder mit ähnlichen Namen, durch welche der Glaube erweckt wird, die Milch sei in gesundheitlicher Beziehung der Vollmilch vorzuziehen, darf nur Vollmilch bezeichnet werden, welche unmittelbar nach dem Melken bis auf +10° C. abgekühlt ist und sich in einem Zustande befindet, dass sie das Abkochen oder die Alkoholprobe (Mischung von 70%igem [Vol.-Proc.] Alkohol und ebensoviel Wasser) aushält, und von Milchkühen genommen ist, welche hinsichtlich ihres Gesundheitszustandes und ihrer Pflege bestimmten Anforderungen genügen. Gefrorene, abgekochte oder sterilisirte Voll-, Halb-, Mager- oder Kindermilch ist als solche besonders zu bezeichnen. Als „abgekocht" gilt diejenige Milch, welche auf eine Temperatur von 100° C. gebracht, oder wenigstens 1 bis 4 Stunden lang einer Temperatur von 90° C. ausgesetzt worden ist. Als „sterilisirte" Milch ist diejenige zu bezeichnen, welche, nachdem sie sofort nach dem Melken von Schmutztheilen befreit worden, spätestens in zwölf Stunden in entsprechenden, vom Polizeipräsidium als leistungsfähig anerkannten Apparaten ordnungsmässig behandelt und während des Erhitzens mit luftdichtem Verschluss, der erst vom Consumenten gelöst wird, versehen ist[1]).

Die Zusammensetzung von normaler Milch, die direct von den Gütern kam, war nach Richmond[2]) im Jahresdurchschnitt folgende:

	Morgenmilch	Abendmilch	Durchschnitt
Spec. Gewicht bei 15° C. .	1,0325	1,0320	1,0322
Trockensubstanz, Procente	12,54	12,98	12,76
Fett, Procente	3,60	4,03	3,82
Fettfreie Trockensubstanz, Procente	8,94	8,95	8,94

Veränderungen in der Zusammensetzung der Kuhmilch besprach van Engelen[3]) in der Association belge de chimistes. Mehr als 60 Beobachtungen in verschiedenen Ställen und Jahreszeiten haben gezeigt, dass die Milch gleich nach dem Melken stets eine saure Reaction auf Lackmuspapier giebt. Die drei Melkungen, morgens, mittags, abends, geben Milch, bei welcher nur die Menge Fett verschieden ist. Der Fettgehalt der Milch

1) Pharm. Centralh. 1898. 2) Chem. Centralbl. 1898.
3) Chem. Ztg. 1898, S. 468.

schwankt ausserordentlich, im August und September giebt Milch am wenigsten Butter. Sehr constant ist der Aschengehalt, der von 0,72—0,81 % schwankt, was sehr wichtig für die Bestimmung eines Wasserzusatzes ist. Die Bestimmung der Asche geschieht durch Verbrennen durch Trockensubstanz in einer auf dunkle Rothgluth erhitzten Muffel. Der Nachweis der Nitrate mit Diphenylaminsulfat ist nicht sehr wichtig, da Nitrate durch Milchgährung bald verschwinden. — Ein Tropfen Formol auf 125 g Milch conservirt diese länger als einen Monat.

Stallprobenmilch. In 95 Proben, die von der milchwirthschaftlichen Untersuchungsanstalt Memmingen im Jahre 1897 untersucht wurden, lag nach F. J. Herz[1]) das spec. Gewicht nur 2 mal unter 30 und 11 mal über 33; der Fettgehalt war 2 mal unter 3 %, betrug 16 mal 3,0—3,5, 44 mal 3,5—4,0 % und 33 mal über 4,0 %; die fettfreie Trockenmasse lag 4 mal unter 8,6, 48 mal zwischen 8,6 und 9, 43 mal über 9,0 %.

Milchcontrole in Rotterdam. 150 Stallproben untersuchte A. Lam[2]) mit folgenden Ergebnissen: Lactodensimetergrade bei 15° C. 28,5—33,1, Trockensubstanz 11—13,52, Fett 2,94—4,9, Milchzucker 4,57—5,33, Gefrierpunkt °C. 0,545—0,595.

Neue Versuche mit Dr. Nahms Milchprüfer hat M. Kühn[3]) angestellt.

Nachdem Nahm die Arbeitsweise abgeändert, eine andere Graduirung bei den Prüfern angebracht und stärkere Gummikappen genommen hat, giebt die Methode zufriedenstellende Ergebnisse bei Milch mit 0,5—4 % Fettgehalt. Hat die Milch 4—4,5 % Fett, dann sind etwa 0,05, bei 4,5 bis 5,5 % etwa 0,1 % hinzuzufügen, um der Wirklichkeit nahe kommende Resultate zu erhalten. Die Handhabung der Methode ist jetzt folgende. 20 cc Milch werden im Prüfer mit 5 cc der patentirten Lauge versetzt, der Prüfer mittelst eines mit Gummidichtung (Schlauchstück) versehenen Messingstäbchens verschlossen und 20—30 Secunden in senkrechter Richtung kräftig durchgeschüttelt. Dann kommt der Prüfer in ein siedendes Wasserbad und wird während der ersten 6 Minuten genau von Minute zu Minute je 10—15 Secunden lang kräftig geschüttelt. Während der zweiten 6 Minuten wird der Prüfer zum besseren Abscheiden der Fettlösung von Minute zu Minute um seine senkrechte Achse gerollt, dann aus dem Wasserbade genommen und in einem Winkel von 30° schräg gelegt. Nach der zweiten und vierten Minute wird nochmals die drehende Bewegung ausgeführt und nach 6 Minuten das Verschlussstück herausgenommen, worauf man durch Eindrückung der Gummikappe die Fettmasse in den graduirten Hals drückt, die Trennungsfläche genau auf den Nullpunkt einstellt und den Fettgehalt in Procenten abliest.

Paraphenylendiamin als Reagens zur Unterscheidung gekochter von ungekochter Milch. Bei nochmaliger Prüfung des Verfahrens von Dupong[4]) giebt H. Leffmann[5]) dem p-Phenylendiamin als dem empfindlichsten Reagens, den Vorzug, betont jedoch, dass dasselbe nur in frischer Lösung angewendet werden dürfe, da die Lösung schon nach mehrstündigem Stehen auch ohne Wasserstoffperoxydzusatz mit gekochter Milch die blaue Färbung gebe. Leffmann verfährt genau wie Dupong, indem er der ungekochten Milch verdünnte p-Phenylendiaminlösung und dann einige Tropfen Wasserstoffperoxydlösung zufügt; übrigens tritt dieselbe Reaction (Blaufärbung) auch bei ungekochter saurer Milch ein. Die Blau-

---

1) Chem. Ztg. 1898, S. 360. 2) Chem. Ztg. 1898, S. 309.
3) Molkereiztg. 1898, S. 149; vgl. dies. Ber. 1897. 673.
4) Pharm. Centralh. 1897. 392. 5) Schweiz. Wchschr. für Chemie und Pharm. 1898. 201.

färbung ist abhängig von der Temperatur; bei über 82° C. bleibt dieselbe aus. Verf. nimmt daher an, dass die Reaction von den in der Milch vorhandenen Enzymen veranlasst wird. Diese verlieren bekanntlich bei etwa 80° C. ihre Wirkung. Für eine solche Annahme spricht auch die Thatsache, dass condensirte Milch, verschiedene Handelsenzyme, Lösungen von Blut- und Eieralbumin und mit Wasser angeriebener Käse die Paraphenylendiaminreaction nicht geben. Es erscheint demnach auch möglich, pasteurisirte von sterilisirter Milch durch die besprochene Reaction unterscheiden zu können.

Von V. Storch[1]) wird das Paraphenylendiamin zur Controle des Pasteurisirungsgrades der Milch empfohlen, da eine über 80° erhitzt gewesene Milch mit diesem Reagens und Wasserstoffsuperoxyd im Gegensatz zu nicht so hoch erhitzter Milch keine Blaufärbung giebt. Man versetzt 5 cc Milch mit zwei Tropfen einer 2 %igen Paraphenylendiaminlösung und einem Tropfen 0,2 %iger Wasserstoffsuperoxydlösung, tritt nun eine stark indigoblaue Färbung auf, dann ist die Milch nicht über 80° erhitzt gewesen.

Zur Bestimmung von Wasser in Milch, Butter, Oelen u. dergl. empfiehlt Wróblewski[2]) folgendes Verfahren:

Man schneidet aus schwedischem Filtrirpapier lange Streifen aus und rollt dieselben auf die Weise zusammen, dass sich lockere Rollen bilden, in welchen zwischen den einzelnen Windungen immer ein kleiner freier Raum gelassen wird. Von solchen Rollen werden 5—10 Stück in ein hohes Wägegläschen dicht neben einander eingesetzt. Mehrere solcher Wägegläschen (mit den Rollen), die im Laufe von 6—8 Stunden bei der Temperatur von 100—105° getrocknet und dann gewogen wurden, können in den Exsiccatoren vorräthig gehalten werden. Für eine Wasserbestimmung werden nun 10—20 cc Milch aus der Pipette vorsichtig in dem Wägegläschen auf alle Rollen vertheilt, so dass die Milch das Papier durchtränkt, aber sich nicht auf dem Boden des Wägegläschens verbreitet. Bei den Wasserbestimmungen der Butter wird diese in kleinen Stückchen auf die Rollen gelegt, im offenen Wägegläschen abgewogen und bei gelinder Temperatur langsam geschmolzen, sie vertheilt sich dann ebenfalls gleichmässig auf das ganze Papier. Die so geladenen Wägegläschen werden bei einer Temperatur von 100—105° im Laufe von 6—8 Stunden getrocknet und dann gewogen. Für Butter und feste Fette sollen hohe Wägegläschen von schlanker Form angewendet werden. Bei dieser Methode der Wasserbestimmung begünstigt die grosse Oberfläche, auf welche die untersuchten Substanzen vertheilt werden, das Verdunsten des Wassers; bei der Milch wird die Häutchenbildung und bei der Butter das Spritzen vermieden.

Zur Bestimmung des Schmutzgehaltes in der Milch schlägt W. Bersch[3]) folgendes Verfahren vor: Von der zu untersuchenden Milch wird nach gutem Durchmischen 1 l abgemessen und in ein hohes, reichlich $1^1/_2$ l fassendes Becherglas, dessen Durchmesser ungefähr 7 cm beträgt, gebracht, das Becherglas mit Wasser vollgefüllt und mit Hilfe eines Glasstabes umgerührt. Um das Gerinnen der Milch zu verhindern, setzt man ihr 10—12 Tropfen Formalinlösung zu. Nach 24stündigem Stehen sind alle Schmutzpartikelchen zu Boden gesunken, und die überstehende Milch kann vorsichtig abgehebert werden. Hierauf füllt man das Becherglas wieder mit destillirtem Wasser und hebert nach dem Absitzen des Schmutzes wieder ab. Selbst bei sehr

---

1) Pharm. Centralh. 1898. 2) Oesterr. Chem.-Ztg. 1898. 11.
3) d. Chem.-Ztg. 1898, Rep.

fettreicher Milch gelingt es auf diese Weise, durch 8—10maliges Erneuern des Wassers alle Bestandtheile der Milch wegzuschaffen und den Rest zu filtriren. Verf. bediente sich der Saugpumpe und der Witt'schen Filter, die auf eine in einem Trichter eingelegte, durchlochte Porcellanplatte in solcher Weise gelegt werden, dass der Rand der Scheibe sich innig an die Trichterwandung anschmiegt. Ist aller Schmutz auf das Filter gebracht, so wäscht man nochmals mit Wasser, dann mit Alkohol und Aether aus und trocknet das Filter; war dasselbe vorher bei 100° getrocknet und gewogen, so kann man das Gewicht des Schmutzes leicht bestimmen.

Ueber eine *einheitliche Fettbestimmungsmethode für Milch.* M. Weibüll[1]).

Zum Extrahiren des Fettes aus Frauenmilch im Soxhlet wendet N. A. Orlow[2]) statt Aether Chloroform an, weil dieses bequemer und gefahrloser ist. Bei Parallelversuchen mit Aether wurden keine grösseren Differenzen gefunden.

Zur Fettbestimmung in stark gewässerter Milch, Frauenmilch, künstlicher Muttermilch und in condensirter Milch. Als exacteste Methode zur Bestimmung des Milchfettes empfiehlt J. Froidevaux[3]), die Milch mit 0,2 %iger Essigsäure zu coaguliren, die Fällung zu filtriren, zu trocknen und schliesslich mit Aether zu extrahiren. Leider versagt diese Methode gerade bei den vier in der Ueberschrift angeführten Milchsorten, weil hier nur eine unvollständige Abscheidung des Caseïns durch Essigsäure erreicht wird, und die Flüssigkeit trübe durch das Filter läuft. Die Ursache dieser Erscheinung liegt einfach in dem zu geringen Gehalte an löslichen Kalksalzen. Während nämlich gute Kuhmilch 6 bis 7,5 g Mineralstoffe pro Liter enthält, finden wir in mit Wasser verdünnter Milch natürlich entsprechend dem Grade der Verdünnung weniger Salze. Frauenmilch zeigt einen Gehalt von nur 1,5 bis 2,8 g pro Liter, und die derselben möglichst ähnlich hergestellten künstlichen Präparate einen solchen von 3 bis 3,5 g Asche pro Liter, von dem in Folge der Sterilisation noch ein Theil in Form unlöslicher Phosphate am Boden der Flasche ausgeschieden ist. Die unter Zuckerzusatz hergestellten Sorten condensirter Milch haben einen Aschengehalt von 1,6 %, der sich bei der zur Analyse erforderlichen Verdünnung auf das 4 bis 5fache Volum auf 3,5 bis 4 g pro 1 Liter vermindert. Will man die oben angeführte Methode auch für diese Milchsorten verwenden, so ist es nothwendig, den Salzgehalt der Milch zu erhöhen. Am zweckmässigsten geschieht dies mit Hilfe einer in folgender Weise hergestellten Lösung: Eine 10 %ige Chlorcalciumlösung wird mit überschüssigem Ammoniak und 10 %iger Phosphorsäure versetzt. Den Niederschlag von Calciumphosphat wäscht man bis zum Aufhören der sauren Reaction aus und lässt ihn dann eine Stunde abtropfen. Nach Verlauf dieser Zeit wiegt man 70 g des gelatinösen, noch feuchten Niederschlages in einer Porzellanschale von 250 cc In-

1) Tidskrift för Landmän 1898, 165; Zeitschr. f. Unters. der Nahr.- u. Gen.-Mittel 1898, 413. 2) Farmaz. Journ. 1898, S. 113, d. Chem. Rep. 1898, S. 97. 3) Journ. de Pharm. et de Chim. 1897, VI, 465.

halt ab und fügt nach und nach unter Umrühren eine Mischung von 12 cc Eisessig mit 300 bis 400 cc Wasser hinzu. Nach erfolgter Lösung verdünnt man auf 2 Liter und filtrirt. Durch Zusatz dieser Lösung wird auch bei den oben angeführten Milchsorten leicht Coagulation des Eiweisses erreicht. Die Fettbestimmung gestaltet sich dann folgendermaassen: Auf ein Faltenfilter von 125 cc Fassungsraum, welches sich in einem unten mit Hahn oder Gummischlauch mit Quetschhahn verschlossenen Trichter befindet, giebt man 90 cc der essigsauren Phosphatlösung, fügt 10 cc der Milch hinzu und lässt dann nach Oeffnen des unteren Trichterverschlusses filtriren. Das Filtrat benutzt man zur Bestimmung des Milchzuckers; der auf dem Filter verbleibende Niederschlag aber wird getrocknet und im Soxhlet'schen Apparat mit Aether extrahirt. Bei condensirter Milch wiegt man 10 g ab, löst in etwas heissem Wasser und verdünnt in einem Messkölbchen auf 100 cc. 10 cc der Lösung, entsprechend 1 g Substanz, verwendet man zur Fettbestimmung.

Ueber die Bestimmung von Fett in Rahm, Butter und Käse berichteten N. Gerber und M. Craandijk[1]).

Es ist ihnen gelungen, einen dem bestehenden Centrifugensystem angepassten Butyrometer — ohne Kugel — anzufertigen, der 5 g resp. 5 cc Rahm, Butter oder Käse aufnehmen kann, und die direct ausgeschiedene Fettmenge, selbst bei wasserfreier Butter in seinem kalibrirten Theile fasst und welcher eine Ablesung ebenso scharf möglich macht, wie bei der Milchuntersuchung. Sie stimmen mit Schrott-Fiechtl und Farrington und Woll darin überein, dass bei der Rahmuntersuchung ein genaues Abwägen dem Abmessen vorzuziehen sei. Neuerdings[2]) haben die Verff. bei ihrer acidbutyrometrischen Methode eine Abänderung dahin getroffen, dass gleiche Mengen Schwefelsäure und einer Kupfersulfatlösung, mit Amylalkohol gemischt, im Butyrometer auf ca. 40° C. abgekühlt werden, worauf der Becher mit ca. 5 g abgewogenem Rahm eingeschoben, leicht geschüttelt, auf ca. 70° C. erwärmt und dann geschleudert wird, und das Resultat abgelesen werden kann. Der Zusatz von Kupfersulfat bewirkt die Bildung einer scharf abzulesenden klaren Fettschicht ohne Ausscheidung von kohligen Zapfen. Näheres soll folgen.

Bei der Fettbestimmung im Rahm nach der Gerberschen Vorschrift scheidet sich nach Schmoeger[3]) allerdings eine klare gelbe Fettsäule ab, die aber an der Scala ein zu niedriges Resultat anzeigt, zwischen Fett- und wässeriger Schicht bildet sich immer noch eine mehr oder weniger bedeutende schwarze Schicht. Liest man diese auch noch als Fett ab, so erhält man zu hohe Ergebnisse. Wie S. durch v. Wülcknitz feststellen konnte, beruht die Abscheidung der schwarzen Säule darauf, dass sich der Amylalkohol in der verdünnten Säure gar nicht löst, sondern sich als röthlich bis schwarz gefärbte Schicht abscheidet. Verdünnt man aber den Rahm mit Wasser, so dass er höchstens 8 % Fett enthält und hält dasselbe Verhältniss zwischen Rahmmischung, Säure und Amylalkohol bei Benutzung der Milchbutyrometer inne, wie

1) Milchztg. 1898, S. 35. 2) Ebenda S. 65.
3) Milch-Ztg. 1898, S. 38.

bei der Milchuntersuchung, dann gelangt man zu brauchbaren Ergebnissen. Die Differenzen zwischen Gewichtsanalyse und dem modificirten Gerberschen Verfahren betragen kaum $^1/_2$ %.

Vorrichtung zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch mittelst Ablenkung. Bei dieser Vorrichtung wird zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch die Ablenkung gemessen, welche das Licht durch eine Lösung der Milch mit Aether erfährt. Das Neue der Vorrichtung besteht darin, dass das die Lösung aufnehmende Prisma zwischen zwei nur Aether enthaltenden Prismen angeordnet wird, um die Beobachtung von der Temperatur unabhängig zu machen. Alle drei Prismen sind in einem eingeschliffenen Kegel angeordnet, der einerseits das Okularrohr trägt und andererseits mit seiner Hülse in dem das Object aufnehmenden Rohr mittelst einer mit Zeiger versehenen Schraube gedreht werden kann. Letztere wirkt auf einen in der Hülse befestigten Arm. D. R.-P. 97666. P. H. G. Stange, Heide in Holstein[1]).

„Contrôleur belge", ein neues Butyrometer. Zur Bestimmung des Fettgehaltes der Milch hat Basèque[2]) eine Methode ausgearbeitet, welche durchaus auf dem Princip der Gerber'schen Acidbutyrometrie beruht.

In kleinen Flaschen, deren langer enger Hals eine genaue Theilung von 0 bis 80 trägt, bringt er mit Hilfe besonderer Pipetten 4 cc eines Gemisches gleicher Volumen Amylalkohol und Salzsäure, darauf 20 cc Milch und schliesslich recht vorsichtig unter fortwährendem Schütteln 12 cc conc. Schwefelsäure, damit dieselbe sich gleich vertheilt und keine Zersetzung verursacht. Die Flasche wird nun verschlossen und kräftig geschüttelt, indem man von Zeit zu Zeit den Stopfen öffnet, um die erwärmte Luft entweichen zu lassen. Nach eingetretener Lösung des Caseïns füllt man das Butyrometer bis zum Halse mit einem Gemisch gleicher Theile Schwefelsäure und Wasser und stellt es in ein auf 70° erwärmtes Wasserbad. Alsdann wird eine Anzahl in gleicher Weise vorgerichteter Flaschen centrifugirt und die Höhe der abgeschiedenen Fettschicht abgelesen. Jeder Theilstrich entspricht 0,1 % Fett und dabei erlaubt die Grösse der einzelnen Intervalle noch 0,025 % zu schätzen. Als Vorzüge des Ve fahrensbezeichnet Verf. die geringe erforderliche Menge Schwefelsäure und das verhältnissmässig giosse Volum angewandter Milch.

Zur Caseïnbestimmung in der Milch. Bei der von Denigès[3]) angegebenen Methode der Caseïnbestimmung mittelst Kaliumquecksilberjodid zeigte sich der Uebelstand, dass bei sehr kalkreichen Milchproben nur schwierig ein klares Filtrat erhalten wurde, was doch zur scharfen Erkennung der den Endpunkt der Titration mit Silbernitratlösung anzeigenden Trübung erforderlich erschien. Dieser Fehler wird nun nach einer neuen Mittheilung von Denigès[4]) durch Zusatz von Ammoniumoxalat vermieden, wenn man in folgender Weise arbeitet:

25 cc Milch werden in einem 200 cc-Messkolben mit 5 cc kaltgesättigter Ammoniumoxatlösung, 20 cc $^1/_{10}$-Normal-Jodkaliumjodquecksilber und 2 cc Essigsäure versetzt, dann zu 200 cc aufgefüllt und filtrirt. 100 cc des klaren Filtrates werden in einem 500 cc-Kolben gegossen, in welchem sich bereits 10 cc genau eingestellter $^1/_{10}$-Normal-Cyankaliumlösung befinden, mit 12 bis 15 cc Ammoniak versetzt und nun unter Schütteln mit $^1/_{10}$-Normal-

1) Durch Chem. Ztg. 1898, S. 696. 2) Rép. de Pharm. 1898, 20.
3) Dies. Ber. 1897, 677. 4) Journ. de Pharm. et de Chim 1897, VII, 9.

Silberlösung bis zur bleibenden Trübung titrirt. Die verbrauchten cc Silberlösung seien mit q bezeichnet. Ausserdem titrirt man ein Gemisch von 10 cc derselben Cyankaliumlösung, 12 bis 15 cc Ammoniakflüssigkeit, 10 cc $^1/_{10}$-Normal-Kaliumquecksilberjodid mit $^1/_{10}$-Normal-Silberlösung. Der Verbrauch sei diesmal c. Die der Differenz q-c entsprechende Caseïnmenge entnimmt man der nachstehenden Tabelle:

Werthe für q-c in $^1/_{10}$ cc	Caseïngehalt im Liter, in Gramm
1	1
2	1,75
3	2,50
4	3
5	3,75
6	4,50
7	5,50
8	6,50
9	7,15

u. s. w.

In Ermangelung der Tabelle kann man mit genügender Genauigkeit für Werthe von q-c zwischen 9 und 24 den Caseïngehalt x = (q-c) — 2 annehmen. Für (q-c) zwischen 25 und 32 ist x = 1,25 (q-c) — 8 und für grössere Werthe als 33 zu x = 2 (q-c) — 33 anzunehmen. Sobald die Differenz q-c die Zahl 37 übersteigt, thut man gut, die Milch zu verdünnen.

Automatischer Rechner für die Trockensubstanz der Milch. Ackermann[1]) hat einen Apparat construirt, der, wenn Fettgehalt und specifisches Gewicht der Milch bekannt sind, ein schnelles Auffinden des Procentgehalts der gesammten Trockensubstanz ermöglicht. Derselbe besteht aus zwei Blechscheiben, welche mit kreisförmiger Scala versehen, aufeinander aufliegen. Die obere Scheibe enthält die Ziffern für das specifische Gewicht und zwar von 1,020 bis 1,037, doch kann man, da für jedes Zehntausend Theilstriche angebracht sind, auch die vierte Decimale ablesen. Die grössere Scheibe für den Fettgehalt enthält auf dem zunächst liegenden Kreise eine Skala für den Fettgehalt und reicht von 0,8—6,0, auch hier ist durch weitere Theilstriche eine Ablesung bis zur zweiten Decimale ermöglicht. Weiss man nun von einer Milchprobe Fettgehalt und specifisches Gewicht, so kann man mit Hilfe des Apparates leicht die Gesammtrockensubstanz bestimmen. Zu diesem Zwecke sucht man erst auf der inneren Scheibe die Zahl, die dem specifischen Gewicht entspricht, und dreht die innere Scheibe so lange, bis der Theilstrich des specifischen Gewichts mit dem Theilstrich des gefundenen Fettgehaltes zusammenstösst. Nachdem dies geschehen, kann man sofort die Trockensubstanz ablesen, da der Zeiger, der an der inneren Scheibe angebracht ist, auf dem äusseren Kreise der unteren Scheibe auf zwei Decimalen die Trockensubstanz anzeigt. Generalvertreter für Deutschland sind: Bender und Hobein in München.

Die Erkennung von Farbstoffen in der Milch lässt sich, wenn die äussere Beschaffenheit und Färbung der Milch nicht ohne Weiteres auf die Gegenwart unerlaubter Zusätze schliessen lässt, nach Froidevaux[2]) auf chemischem Wege immer nur annähernd mit Sicherheit erlangen.

Orlean färbt die Milch fleischfarben, Safran schwach orangegelb, Curcuma schwach grünlichgelb, Möhrensaft orangegelb und Orange III fleischfarben. Auf Zusatz von 1 cc HCl zu 20 cc Milch nimmt die Intensität der Färbung schwach zu, wenn Pflanzenfarben verwendet wurden, sie geht in Rosa über, falls Orange III zugegen ist. NH_3 verändert nur eine Curcuma-

1) Pharm. Ztg. 1898, Abbldg. 2) D. chem. Centralbl. 1898.

färbung in Gelbbraun. Das Milchcoagulum lässt die Färbung schon besser erkennen. Man setzt zu 250 cc Milch 5—6 Tropfen Labessenz, lässt die Milch 15 Stunden bei 25—30° stehen, giebt das Coagulum auf ein Filter und lässt abtropfen. Pflanzenfarbstoffe werden hierbei unter Bildung eines Lackes von Caseïn völlig fixirt. Orleans färbt das Coagulum fleischroth, Safran gelb, Curcuma grünlichgelb. Möhrensaft goldgelb, während Orange III die weisse Farbe nicht verändert und das Serum nur gelblich färbt. Zur Erkennung von Orleans und Safran empfiehlt sich vor Allem die Behandlung mit Adam'scher Lösung und Ausfärbung von Papier. 50 cc Milch werden mit dem gleichen Volumen Adam'scher Lösung im Scheidetrichter vorsichtig geschüttelt. Nach Trennung der Schichten hat die Aetherlösung alles Fett aufgenommen, aber nur Spuren von etwa vorhandenem Orleans oder Safran gelöst. Die untere Schicht lässt man in ein kleines Becherglas ab und legt 4 Tage lang einen Streifen Filtrirpapier ein, der dann bei Gegenwart von Orleans rothorange gefärbt ist. Man schneidet den zwischen Filtrirpapier abgepressten Streifen dann in zwei Theile und taucht den einen in concentrirte H_2SO_4 ein, worauf vor Zersetzung des Papiers Blaufärbung eintritt, den anderen in 2%ige H_2SO_4, worauf bei Gegenwart von Orleans eine Rosafärbung erscheint. Bei Gegenwart von Safran ist der Streifen gelb gefärbt, und die Farbe geht beim Behandeln mit 2%iger H_2SO_4 in schwach Orangegelb über. An Stelle von Filtrirpapier kann man auch vortheilhaft appreturfreie, am besten öfters gebleichte Leinwand zu obigen Proben verwenden.

Zum Nachweis von Orleans in Milch verfährt A. Leys[1]) folgendermaassen:

50 cc Milch werden in einem Scheidetrichter mit dem doppelten Volumen einer Mischung von 2400 cc Alkohol von 93°, 3200 cc Aether, 200 cc Wasser und 80 cc Ammoniak (spec. Gewicht 0,92) gut durchgeschüttelt und 20 Minuten bei Seite gestellt. Das Fett scheidet sich in ätherischer Lösung oben ab. Die darunter befindliche trübe Flüssigkeit bringt man in einen zweiten Scheidetrichter und versetzt sie nach und nach mit dem halben Volumen einer 10%igen Natriumsulfatlösung, indem man nach jedem Zusatz den Scheidetrichter ohne zu schütteln umkehrt. Sobald sich das Caseïn abgeschieden hat, giesst man durch ein Metallsieb und giebt die Flüssigkeit in vier Reagensgläser, die man zu zwei Dritteln füllt, fügt Amylalkohol hinzu, schüttelt kräftig um und setzt die Reagensgläser in einem zur Hälfte mit kaltem Wasser gefüllten Gefäss in ein Wasserbad. Mit steigender Temperatur scheidet sich der Amylalkohol ab; sobald das Wasser die Temperatur von 80° erreicht hat, ist die Operation beendigt. Man sammelt alsdann den Amylalhohol in einem Schälchen und verdampft ihn. Den dunkelgelben Rückstand nimmt man mit schwach ammoniakalischem warmem Wasser, dem etwas Alkohol hinzugegeben wurde, auf, giebt einen Baumwollfaden hinein und verdampft fast vollständig. Den gelb gefärbten Baumwollfaden wäscht man leicht aus und bringt ihn in eine Lösung von Citronensäure oder einer anderen schwachen Säure. Bei Gegewart von Orleans schlägt die Farbe sofort in roth um. War die Milch mit Safran, Curcuma oder Kalendula gefärbt, so tritt der Farbenumschlag nicht ein.

Ueber Prüfung der Milch auf Nitrate hat E. Ackermann[2]) eine grössere Versuchsreihe (700 Proben) angestellt, wobei er die Moeslinger'sche Methode in folgender Modification anwandte:

10 cc Milch wurden in einem weiten Reagensglase mit 2 Tropfen 20%iger Chlorcalciumlösung versetzt, kräftig durchgeschüttelt und in ein auf 50° erwärmtes Wasserbad gebracht. Nachdem das Wasser zum Sieden gebracht war, blieb die Milch noch 10 Minuten im Wasserbade, worauf das

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1898, S. 286.
2) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 1898, S. 285.

Serum klar abgegossen werden konnte. 20 mg Diphenylamin wurden in 20 cc Schwefelsäure (1 + 3 Vol. H_2O) gelöst und zu 100 cc mit conc. Schwefelsäure aufgefüllt. 2 cc dieser Lösung wurden in ein Uhrglas gebracht, auf eine weisse Unterlage gestellt und in die Mitte tropfenweise $^1/_2$ cc Milchserum gegeben. Bei Gegenwart von Nitraten entsteht ein blauer Ring, beim Umschwenken wird nach und nach die ganze Flüssigkeit blau. Noch bei Zusatz von 1 % salpeterhaltigen Wassers trat die Blaufärbung auf. Man muss daher vorsichtig in der Beurtheilung solcher Milch sein. Zwar war Probemilch immer nitratfrei, vielerorts herrscht aber die Unsitte, den Melkkübel und das Seihtuch mit ganz wenig Wasser nachzuspülen, um ja keinen Tropfen Milch zu verlieren.

Die Erkennung von Salpetersäure in der Milch durch Formaldehyd ist nach E. Fritzmann[1]) bei der Fettbestimmung nach Gerber möglich. Das Vorhandensein von Salpetersäure bewirkt eine violette bis tiefblauviolette Färbung der Säure. Die Deutlichkeit der Reaction ist abhängig von den Mengen Formaldehyds einerseits und der Menge Salpetersäure andererseits. Kleine Quantitäten der letzteren entgehen der Beobachtung bei Anwesenheit grösserer Mengen Formaldehyds. Deutlich tritt die Farbenerscheinung bei Zusatz von einem und zwei Tropfen 10 % Formols hervor; da jedoch bei zwei Tropfen geringe Spuren Nitrate verdeckt werden, empfiehlt es sich, die Untersuchung so auszuführen, dass man 100 cc Milch zunächst mit einem Tropfen 10 % Formaldehyds versetzt. Enthalten 100 cc Milch nur $^1/_2$ Tropfen 10 % Formaldehyds, dann tritt auch bei Abwesenheit von Salpetersäure eine Färbung der Säure ein, die aber bei Uebung und Vergleich zu unterscheiden ist. Bei Zusatz von H_2O_2 treten ebenfalls Blaufärbungen auf.

Der Nachweis von Formaldehyd in condensirter Milch auf dem gewöhnlich dabei eingeschlagenen Wege, nämlich durch Ueberschichten von eisenhaltiger Schwefelsäure mit einer gleichen Menge Milch, wobei in Anwesenheit von Formaldehyd an der Berührungsstelle eine blaue Zone sich bildet, gelang nach L. van Itallie[2]), nicht wegen des reichlichen Zusatzes von Rohrzucker bei der Herstellung von condensirter Milch. Verf. griff daher zur Destillation der mit der dreifachen Menge Wasser verdünnten Milch. Diese gelang aber erst, nachdem der Käse durch Zusatz von Essigsäure abgeschieden war. Im Destillate wurde dann das Formaldehyd nachgewiesen durch Violettfärbung mittelst Fuchsinschwefligsäure, durch Reduction von alkalischer Silberlösung, durch Umsetzung in Hexamethylentetramin.

Zum *Nachweis von Rohrzucker in Milch* benutzt Cayaux[3]) in Padang (Niederl. Indien) folgende Verfahren: 10 cc Milch werden in einer Porzellanschale mit 100 mg Resorcin und 1 cc Salzsäure gemischt und die Mischung über kleiner Flamme ca. 5 Minuten gekocht. Die Flüssigkeit, mitunter auch die Wand der Schale wird rosa gefärbt, wenn Rohrzucker zugegen ist. 10 cc Milch genügen immer, um die in Niederl. Indien übliche

1) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1897, 610. 2) Nederl. Tijdschr. voor Pharm., Chem. en Toxicol. 1898, Mai. 3) Pharm. Centralh. 1898, 503.

Fälschung mit condensirter Milch nachzuweisen. Bequemer ist noch die Ueberschichtung von 1 cc Schwefelsäure mit etwa 4 cc Milch. Ein rother Ring erscheint wenn genügend Rohrzucker zugegen ist. Ferner besprach Verf. die dort ebenfalls angewendete Fälschung mit Cocusnussmilch und das *Vorkommen von Sulfaten in der Milch,* während Elsner in „Praxis des Chemikers" erwähnt, dass Sulfate in der Milchasche nicht vorkommen. Verf. glaubte auf Grund dieser Angabe den Schwefelsäurenachweis an Stelle des Nachweises von Salpetersäure zur Erkennung eines Wasserzusatzes zur Milch heranziehen zu können, fand aber sowohl in frischer Milch sowie in zwei Proben condensirter Milch Sulfate. Ferner bemerkt Verf. zu der bekannten *Probe auf gekochte oder ungekochte Milch* mittelst Guajactinctur, dass er die Blaufärbung nur dann erhielt, wenn die Guajactinctur nicht mehr ganz frisch aber auch noch nicht sehr alt war. Hierdurch erklären sich vielleicht die verschiedenen Angaben über das Gelingen der Probe.

Abgerahmte Milch wird nach Julius Ohly[1]) von amerikanischen Milchhändlern mit einem Gelatinepräparat in Pulverform, welches von einer Firma in Chicago verkauft wird, um Fleisch, Fische, Austern etc. vor Fäulniss zu bewahren, versetzt, wodurch anscheinend die reichste und schwerste Sahne hervorgebracht wird.

Bacteriengehalt der Milch; von F. C. Harrison[2]).

Zum Nachweis der Tuberkelbazillen in Butter und Milch; von Petri[3]). Verf. hat von Juli bis December 1896 im Kaiserlichen Gesundheitsamte 102 Butterproben auf Tuberkelbacillen untersucht und dabei gefunden: ohne Tuberkelbacillen und ohne das neue tuberkelbacillenähnliche Stäbchen[4]) 30,4 %, mit Tuberkelbacillen allein 16,7 %, mit diesen und den neuen Stäbchen 15,7 %, mit den neuen Stäbchen allein 37,2 %. Im ganzen enthielten also 32,3 %, Tuberkelbacillen, ein immerhin beträchtlicher Procentgehalt, der sich speciell für Berlin noch etwas höher berechnet, da in die Versuche auch 16 Butterproben aus München einbezogen sind, von denen keine einzige tuberculös war. Von Milch wurden 64 Proben untersucht. Davon erwiesen sich 79,7 % frei von Tuberkelbacillen und den tuberkelbacillenähnlichen Stäbchen, 14 % enthielten Tuberkelbacillen, 6,3 % die neuen Stäbchen. Da letztere erst längere Zeit nach Inangriffnahme der Milchversuche entdeckt wurden, so ist es möglich, dass dieselben bei den ersten Versuchen übersehen wurden. Im allgemeinen erwiesen die Versuche, dass die Milch, insbesondere während der warmen Monate, für die Bauchhöhle der Meerschweinchen eine höchst gefährliche Flüssigkeit ist. Die meisten Todesfälle entfielen auf die mit Rahm gespritzten Thiere, wie dies von vornherein zu erwarten war. Für die Untersuchung der Butter wird folgende Vorschrift gegeben: Man verimpfe etwa 5 cc der flüssigen Butter auf Meerschweinchen und beobachte das Thier bis zum 60. Tage oder länger. Thiere, welche eingehen, sowie die zum Abschluss des Versuches getöteten werden sorgfältig obducirt. Finden sich Stäbchen, welche die Tuberkelbacillenfärbung darbieten, so ist ein Controllversuch durch subcutanes Verimpfen auf Meerschweinchen mit dem verdächtigen Material anzustellen, dessen Ausfall darüber entscheidet, ob echte Tuberculose vorlag oder eine Täuschung durch die neuen Stäbchen. Verf. fand im Gegensatze von L. Rabinowitsch, dass stets das typische Bild der echten Impftuberculose entstand, wo nach subcutaner Verimpfung kleiner Organstückchen

---

1) Chem. Ztg. 1898. S. 60. 2) Exper. Stat. Rec. 1898. 9. 488. Ztschr. f. Unters. d. Nahr. u. Genussmittel 1898. 655. 3) Arb. aus d. Kaiserl. Gesundheitsamt, B. XIV, 1898, S. 1. 4) vergl. d. Ber. 1897. 694.

überhaupt eine Infection des Versuchsthieres eintrat. Enthielt das Material nur die neuen Stäbchen, so verheilte die kleine Impfwunde vollkommen, ohne dass eine Spur des Eingriffs nachblieb. In Fällen ganz ausgesprochener typischer Tuberculose kann die Controllimpfung unterbleiben, zumal die nachträgliche Prüfung der Schnitte die Tuberculose bestätigen kann. Wenn möglich, ist mit dem Material ein Culturversuch anzustellen. Spärliche Tuberkelbacillen neben einer grossen Anzahl der neuen Stäbchen können nur durch den Thierversuch herausgefunden werden. Die Milch wird zur Untersuchung mittelst Handcentrifuge centrifugirt in etwa 150 cc haltenden Gefässen. Von dem Rahm, der Magermilch und dem Bodensatz werden je 3 cc je 4 Meerschweinchen in die Bauchhöhle gespritzt. Da hierbei sehr viel Thiermaterial erforderlich ist, wurde noch eine andere Untersuchungsart nebenbei eingeführt, indem von jeder Probe gut durchgeschüttelter Vollmilch je 5 cc auf jedes von 4 Meerschweinchen verimpft wurde.

Ueber Typhusbacillen in Buttermilch; von Eug. Fraenkel und J. Kister[1]). Verff. konnten durch Versuche feststellen, dass auch kleinere Mengen von Thyphusbacillen in der Buttermilch wenigstens innerhalb 48 Stunden nicht vernichtet werden. In steriler Buttermilch waren Thyphuskeime noch nach 9 Tagen nachweisbar. Bei Bruttemperatur gingen sie in nicht steriler Buttermilch bestimmt in 24 Stunden zu Grunde. Man wird also zu Zeiten von Typhusepidemien auch beim Genuss dieses Nahrungsmittels Vorsicht walten lassen.

Ueber einen in Milch gefundenen Bacillus berichtete Campbell Mc. Clure[2]). Im Laufe einer systematischen Milchuntersuchung fand er einen Bacillus, der zunächst durch seine morphologische Aehnlichkeit mit dem Diphteriebacillus auffiel. Angelegte Culturen wiesen jedoch verschiedene Abweichungen auf. Die bisher beobachteten Eigenschaften desselben liessen vielmehr der Vermuthung Raum, dass ein in die Categorie des Bacill. lactis pituitosus gehöriger Bacillus vorliegen könnte. Die diesbezüglichen Versuche, ebenso wie diejenigen der Pathogenität des Bacillus, sind aber noch nicht abgeschlossen.

Milchwärmemesser. Apotheker Funck in Dresden-Radebeul hat sich unter No. 83626 einen practischen Apparat schützen lassen, dessen Zweck darin besteht, die richtige Temperatur der für Säuglinge bestimmten Milch zu constatiren. Das Instrument wird hauptsächlich in Verbindung mit dem Soxhlet'schen Milchkochapparate verwendet. Die durch diesen beabsichtigte Sterilisation wird nun bekanntlich in den meisten Fällen dadurch vereitelt, dass die Mütter oder Kinderwärterinnen durch Trinken an der Flasche die richtige Temperatur der Milch festzustellen suchen, wobei leicht Krankheitskeime eingeführt werden. Diesem Uebelstande wird durch den Milchwärmemesser abgeholfen. Die Construction und Handhabung desselben ist höchst einfach. Das in die Milchflasche eingeführte Thermometer zeigt nur eine einzige deutlich in die Augen springende Marke bei 37° C. Zum Gebrauch wird das Thermometer in die zu erwärmende Flasche mit Milch gesenkt und verschliesst vermöge seiner Form gleichzeitig die Flasche, da die Glasumhüllung, welche Quecksilberröhre und Scala umschliesst, am oberen Ende derart verbreitert ist, dass das Instrument, ähnlich wie ein Glastopfen auf bezw. in die Flasche gestellt werden kann. Hierdurch wird ein Mischen der verschiedenen Wärmeschichten der Milch durch Umschütteln der Flasche ermöglicht, ohne das Thermometer herauszunehmen[3]).

Zur Beurtheilung der Hochdruckpasteurisirapparate; von R. J. Petri und A. Maassen[4]).

Volumconcentration condensirter Milch; von A. Mc. Gill[5]).

Eingedickte Milch und Rahm. Zwei Proben der Milch- und Rahm-

1) Münch. med. Wochschr. 1898, S. 197. 2) Deutsch. med. Wochenschr. 1898. No. 26. 3) Pharm. Ztg. 1898. Abbldg. 4) Arb. a. d. Kaiserl. Gesundheitsamt 1898. 1. 5) Analyst. 1898. 128. Ztschr. f. Unters. d. Nahr. und Gen.-Mittel 1898. 653.

conserve der Holsatia Milch-Co. in Hamburg enthielten nach R. Römer[1]) in 100 Theilen 69,06—73,82 Wasser, 4,41 Stickstoffsubstanz, 10,50—16,50 Fett, 10,32 Milchzucker, 0,95—1,23 Mineralstoffe. Die condensirte Milch „Sun Brand" von Otto Peycke & Sohn in Hamburg bestand aus 24,21 Wasser, 9,26 Stickstoffsubstanz, 5,92 Fett, 10,43 Milchzucker, 47,97 Rohrzucker (berechnet unter der Annahme, dass in natürlicher Milch der Gehalt an Milchzucker 60% des Gehalts derselben an Fett + N-Substanz + Asche beträgt), 2,11 Asche. Beide Präparate hatten in gefalzten Blechdosen eine fünfmonatige Reise nach Australien und zurück durchgemacht, sie waren von weisser Farbe mit schwachem gelben Stich; der Geschmack war frisch und gut.

Condensirte Magermilch aus Centrifugenmagermilch in Deutschland hergestellt, enthielt nach Hefelmann[2]) in Procenten: Wasser 26,67, Mineralstoffe 2,23, Eiweissstoffe 11,63, Fett mit Spuren, Milchzucker 13,77, Rohrzucker 45,28, Milchsäure 0,47.

Gebr. Pfund's Säuglingsnahrung. Nach W. Hesse[3]) gehören zur Herstellung von 2 l der genannten Nahrung 800 cc Rahm von 8,75% Fettgehalt, bezw. 800 cc Milch, 1 Ei von 60 g Gewicht und 84 g sterilisirter Milchzucker. Der Preis für 1 l Nahrung berechnet sich bei Verwendung von Rahm von 8.75% Fettgehalt auf höchstens 38 Pf., bei Verwendung von Vollmilch auf höchstens 21 Pf. Letzterenfalls besitzt die Nahrung bis auf den Fettgehalt, der wesentlich geringer ist, die chemische Zusammensetzung der Muttermilch. Bei Herstellung der Nahrung im Hause müsste der Rahm zuverlässig wohlbehalten, nicht gesäuert, ins Haus geliefert, hier sofort mit der $1^1/_2$fachen Menge Wasser verdünnt und, um ihn von pathogenen Keimen zu befreien und haltbar zu machen, 5—10 Minuten lang gekocht, dann abgekühlt werden.

Trockenmilch nach Passburg. Die Gewinnung der Milchtrockensubstanz in Form von Trockenmilch (Milchpulver) aus Vollmilch wie Magermilch ist nicht neu. Emil Passburg[4]) wendet nun neuerdings ein Verfahren an, nach welchem die Entwässerung der Milch bei niedriger Temperatur ohne jeden Zusatz erfolgt. Das gewonnene Präparat ist ein schwach gelbliches, leichtes, fast geruchloses Pulver, das mit dem Milchpulver aus Vollmilch, wie es in Gossau (Schweiz) wahrscheinlich unter Kochsalzzusatz hergestellt wird, fast dieselbe Zusammensetzung und enthält nach Procenten: Wasser 5,4, Stickstoffsubstanz 26,24, Fett 27,3, Milchzucker 35,31, Aschebestandtheile 5,75. Mit Wasser sowohl, wie mit physiologischer Kochsalzlösung (0,7%) konnte nach dem Anrühren und Aufkochen des Milchpulvers zwar eine Milch von gewöhnlicher natürlicher Beschaffenheit nicht ganz erhalten werden, indem etwas Eiweiss und Fett sich abschied, jedoch eignet sich das Passburg'sche Milchpulver zur bequemen und vortheilhaften Darreichung der Milch in Cacao, Suppen etc., besonders auch zur Herstellung von haltbaren Trockenmilchpräparaten für Kinder, welche eine gewisse Abneigung gegen Milch zeigen.

Ueber künstliche Milch; von Carl Meyer[5]). Die grosse Zahl der Milchpräparate, welche im Laufe der letzten Jahre hergestellt worden sind, ist jüngst um ein neues „die künstliche Milch" vermehrt worden. Während man bei den früheren Präparaten davon ausging, durch Eindickung, durch Verdünnen, durch Centrifugiren, durch Mischen von fettreichen und fettarmen Milchsorten etc. eine Milch von bestimmter Zusammensetzung zu gewinnen, nimmt die Darstellung der künstlichen Milch ihren Ausgangspunkt von den Einzelstoffen, die in der Milch vorhanden sind. Diese werden in bestimmten Verhältniss zu einander gemischt, wodurch Milchpräparate von jeder beliebigen Zusammensetzung gewonnen werden können. Die Präparate wurden bisher von ihrem Erfinder Rose hergestellt, welcher dem Verf. zu Versuchs-

1) Jahresber. d. d. landwirthsch. Ges. 1897. 283. 2) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1898. 3) Therap. Monatsh. 1898. 1. 4) Ztschr f. angew. Chem. 1898. 297. 5) Berl. klin. Wchschr. 1898, S. 415.

zwecken eine Milch für Säuglinge und eine für Zuckerkranke überliess. Erstere ähnelt in ihrer Zusammensetzung der Frauenmilch, letztere enthielt neben den Milchsalzen grössere Mengen von Eiweisssubstanzen (2—3%), viel Butterfett (4—6%) und wurde durch Saccharin versüsst. Verf. empfiehlt die Milch bei Ernährungsstörungen von Säuglingen, bei Magenerkrankungen Erwachsener und nach vorsichtiger Dosirung des Saccharinzusates bei Diabetikern.

Eine neue Albumose-Milch. Geleitet von dem Gedanken, dem Volke einen möglichst billigen Ersatz der Muttermilch zugänglich zu machen, stellten Schreiber und Waldvogel[1]) darauf abzielende Versuche an. Diese führten zu dem Ergebnisse, dass durch Verdünnen von Kuhmilch je nach dem Alter des Kindes und der Leistungsfähigkeit seines Verdauungsapparates bis zu dem gewünschten Eiweissgehalte und Zusatz von Milchzucker, Rahm und einer geringen Menge Albumose eine Milch erhalten wird, deren Eiweiss mehr als um das Doppelte gegenüber gewöhnlicher unverdünnter Kuhmilch zur Verdauung gelangt. Die verwendete Albumose (Caseose) war fast frei von Salzen und Peptonen, was insofern von Bedeutung ist, als diese Substanzen den Darm reizen und daher abführend wirken; darin soll ein Nachtheil der Rieth'schen Albumosenmilch[2]) zu suchen sein, die bekanntlich grössere Mengen Albumose und Kalksalze enthält. Die Verf. geben nun folgende Vorschriften für die Zusammensetzung ihrer Albumosemilch je nach dem Kindesalter:

	Nr. I. 1 bis 3 Monate:	Nr. II. 3 bis 6 Monate:	Nr. III. über 6 Monate:
Milch (abgerahmte)	350	480	720
Rahm	300	280	280
Wasser	350	240	—
Milchzucker	20	15	—
Caseose	3,2	2,4	1,6

Der Preis für die einzelnen Sorten (sterilisirt), wie er von Molkereien festgesetzt werden kann, würde sich bei der Mischung Nr. I auf 40 Pf., bei Nr. II auf 35 Pf. und bei Nr. III auf 50 Pf. für 1 L. stellen, und dürfte eine Selbstbereitung der Mischungen wohl kaum billiger zu stehen kommen.

Mazun; von B. Martiny[3]). In Armenien, wo Kefyr nicht heimisch ist, benutzt man zur Butterbereitung allgemein einen Gährungserreger unter dem Namen Mazun, grusisch Mazoni, tatarisch Katych. Es ist dieses eine Art saurer geronnener Milch, die aus Milch von Kühen, Büffeln, Schafen oder Ziegen bereitet wird und sich von der gewöhnlichen sauren Milch sowohl durch Geschmack, wie Gerinnungszustand unterscheidet. Im Geschmack eigenartig aromatisch, ist sie, wenn aus Büffelmilch bereitet, so steif geronnen, dass sie mit einem Messer in Stücke geschnitten werden kann, die ohne besondere Erschütterung nicht auseinander fliessen. Weniger steif wird Schaf- oder Ziegenmilch, am wenigsten Kuhmilch. Erfährt Mazun dagegen eine Erschütterung, so zieht sich der geronnene Käsestoff unter Austritt klarer Molke zusammen. Die Bereitungsweise des Mazuns ist folgende. Die abgekochte und auf Blutwärme abgekühlte Milch wird mit einem Rest alten Mazuns verrührt und in einem Topf, der sofort mit einem leinenen oder baumwollenen Tuche bedeckt und umhüllt wird, an einen warmen Ort beiseite gestellt. Hier bleibt sie ein bis zwei Tages stehen und ist dann fertig; älter als 2—3 Tage darf man Mazun nicht werden lassen, sonst nimmt die Säure in unangenehmer Weise zu. Es wird in Armenien gegessen, zur Anrichtung von Speisen, mit Wasser verdünnt, als Getränk benutzt, oder man macht Butter daraus, die wegen ihres reinen, frischen und aromatischen Geschmacks vor jeder anderen geschätzt wird. Aus der Buttermilch wird ein Käse bereitet, der getrocknet als „Tschoratan" viel gebraucht wird. Er kann auch

1) D. med. Wochenschr. 1898. 505. 2) dies. Ber. 1897. 682.
3) Milch-Ztg. 1898, S. 6.

als Hefe für die Bereitung des Mazuns dienen. Die Mazunhefe wurde bis jetzt als ein Gemisch von Bacillen, Kokken und echten Hefenpilzen erkannt, von letzteren sind 7 Arten rein gezüchtet, von denen einige in Milch einen angenehmen Riechstoff erzeugen. Weitere Untersuchungen sind demnächst von einem Armenier, dem Verf. diese Mittheilungen verdankt, zu erwarten.

Ueber *Mazun*, von O. Emmerling[1]).

Käse.

Ueber *Labwirkung*. Nach G. Lörcher[2]) verwendet man zur Herstellung von Labflüssigkeit am besten die getrocknete Schleimhaut und zwar empfiehlt sich die Herstellung des Säureextractes, wenn man eine sehr wirksame nicht aufzubewahrende Lösung wünscht, während man für die Untersuchung von Cymogen und Enzym, die längere Zeit haltbare Lösungen erfordern, das Glycerinextract vorziehen wird. In Bezug auf den Einfluss von Laugen und Salzen auf die Labgewinnung stellte Verfasser fest, dass Alkalien und nach ihnen Fluornatrium und Kaliumoxalat am stärksten hemmend wirken, etwas schwächer die Carbonate und noch schwächer die Bicarbonate. Noch weniger schädlich sind Sulfate und Nitrate, die selbst in ziemlich concentrirter Lösung die Labwirkung nicht völlig aufzuheben vermögen. Lithiumchlorid hingegen wirkt, wenn auch sehr schwach, doch deutlich beschleunigend. Calcium- und Baryumchlorid hemmen die Labwirkung in hohem Grade, erheblich weniger Strontiumchlorid, Baryumnitrat hingegen in allen Concentrationen beschleunigt dieselbe. Kochsalz vermag noch in stark verdünnter Milch die Gerinnung zu beschleunigen, ebenso Kalksalze, während freies Alkali das Lab zerstört. Ebenso schädlich ist Säurezusatz. Gekochte Milch gerinnt langsamer als ungekochte. Lösungen von Lab in Glycerin sind weit widerstandsfähiger gegen höhere Temperaturen als wässerige Lösungen. Zwischen 10 und 60° C. ist Labwirkung möglich. Das Labferment der verschiedenen Thiere zeigt verschiedene Wirksamkeit. So ist das Enzym des Frosches bei niederen Temperaturen wirksamer als das des Menschen und des Kalbes. Der Enzymgehalt der Magenschleimhaut ist beim hungernden und verdauenden Thiere sehr gering, beim ersteren allerdings etwas grösser, hingegen ist der Gehalt an Cymogen in beiden Zuständen beträchtlich. In der ersten Stunde der Verdauung ist der Gehalt der Magenschleimhaut an wirksamem Labferment klein; er steigt von der zweiten Stunde an, erreicht in der fünften sein Maximum. $6^1/_2$ Stunden nach der Verdauung geht er wieder zurück.

Glycerin zur Haltbarmachung des Laabferments. Da das übliche Verfahren zur Herstellung des flüssigen Kälberlaabs, nach welchem der Laabmagen mit 5% Kochsalz und 3% Borsäure-haltigem Wasser eingeweicht wird, ein wenig haltbares Product liefert, während doch für die Käsebereitung ein Laab von constanter Wirksamkeit erforderlich ist, so hat Ch. Petit[3]) versucht, die an organischer Materie reichen von den an dieser armen Laabmagen zu trennen und durch eine Titration ihren Werth, d. h. die durch sie coagulirbare Milchmenge, und denjenigen des aus ihnen extrahirten Fermentes zu bestimmen. Er erhielt auf diese Weise ein Ferment, von dem 1 g 1700 L Milch zu coaguliren vermochte. Daraus ergiebt sich, dass die in einem Laabmagen resp. in 1 L Laab enthaltene Menge an Ferment 2,64 bezw. 5,88 (vom Titer 10000) beträgt. Zur Conservirung des Laabs erwies sich ein Zusatz von Glycerin ausserordentlich wirksam, indem ein Laabmagen vom Titer 10800 drei Monate, ein anderer vom Titer 36000 sechs Monate lang seine Wirksamkeit beibehielt. Ganz wertblos zeigte sich hingegen Kochsalz.

Die bei der Käsereifung wirksamen Pilze; von O. Johann-Olsen[4]).

---

1) Centralbl. f. Bact. II. 1898. 4. 418; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Gen.-Mittel. 1898. 786. 2) Chem. Ztg. 1898. Rep. 20. 3) Ztschr. f. ang. Chem. 1898. 139. 4) Centralbl. f. Bacteriol. II. Abth. 1898. 161; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussmittel 1898. S. 413.

Ueber die Erreger der Reifung Emmenthaler Käse; von E. von Freudenreich[1]).

Studien über die Lochbildung in den Emmenthaler Käsen; von O. Jensen[2]).

Die Frage: *Was sind magere, halbfette, fette und vollfette Weichkäse?* beantwortet F. J. Herz[3]) auf Grund von Untersuchungen, die Burstert in der milchwirthschaftlichen Untersuchungsanstalt Memmingen ausführte, folgendermaassen: Magere Weichkäse enthalten in der Trockensubstanz unter 25 % Fett, halbfette 25—33 %, fette 33—44 %, vollfette 44—60 % und überfette mehr als 60 %.

Zur Prüfung des Käses auf einen eventuellen Gehalt an fremden Fetten, zur Wasser- und Fettbestimmung schlägt A. Devarda[4]) folgende Verfahren vor:

Um Käsefett in grösseren Mengen ohne bemerkenswerthe Veränderungen frei von Fettsäure und Milchsäure zu gewinnen, werden 50—100 g Käse von der Rinde befreit, in kleine Stücke geschnitten, oder mit wenig Wasser in einer Reibschaale verrieben und in einer Wolfbauerschen Scheideflasche mit 50—80 cc Wasser, 100—150 cc Aether und zwei Tropfen Phenolphthaleinlösung versetzt. Das Ganze wird nun fleissig geschüttelt und mit verdünnter Kalilauge so lange versetzt, bis die Lösung deutlich roth gefärbt bleibt, worauf nochmals gründlich durchgeschüttelt wird. Die nach kurzer Zeit sich abscheidende Aetherfettschicht wird abgezogen, filtrirt und abdestillirt, das gewonnene Fett bei 100° getrocknet, ev. nochmals filtrirt. Nach den angeführten Beleganalysen zeigen die nach diesem Verfahren gewonnenen Käsefette ungefähr dieselben Reichert-Meisslschen Zahlen und Refractometerangaben, wie die nach dem Aetherextractionsverfahren erhaltenen Fette. Bei 51 untersuchten Käsefetten bewegten sich die Reichert-Meisslschen Zahlen zwischen 20,1 und 32,6, die Refractometerzahlen bei 40° zwischen 41,4 und 47. Hiernach bietet die Bestimmung der Reichert-Meisslschen Zahl des Käsefettes, wenn dasselbe rationell gewonnen wird, noch immer gute Anhaltspunkte für die Beurtheilung. Das Trocknen des Käses bewirkt man am besten, indem man 10 g der klein geschnittenen Masse in einer Glasschaale bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum über Schwefelsäure 24—36 Stunden und dann erst 2—6 Stunden bis zur Gewichtsconstanz bei 100° trocknet. Man verhütet auf diese Weise das Schmelzen des Käses. Zur Fettbestimmung wird die so getrocknete Käsemasse verrieben und ohne weiteres mit wasserfreiem Aether extrahirt. Das erhaltene Rohfett wird zwei Stunden bei 100° getrocknet. Reinigen kann man es durch Aufschütteln mit Wasser und Aether. Als Beitrag zum Studium des Käsefettes sei noch eine ganz abnorme Beschaffenheit des aus einem Sauermilchkäse (Kräuterkäse) gewonnenen Fettes angeführt, welches folgende Daten zeigte: R.-M.-Zahl 15,4, Säurezahl 94,1, Verseifungszahl 216,6, Hehnersche Zahl 91,06, Verseifungszahl der Fettsäuren 211,2, Refract.-Zahl bei 40° 41,8, Refract.-Zahl des Neutralfettes 44,7, Stickstoffgehalt 0,1 %.

Zur Erkennung von Margarine im Käse behandelt Hefelmann[5]) 20—50 g zerkleinerten Käse mit 20—25 cc Salzsäure von 1,19 spec. Gewicht während ½ Stunde auf siedendem Wasserbade, wodurch das Caseïn in eine braune oder rothviolette Lösung über-

1) ebenda 1898. 170. 223. 276; Ztschr. f. Unters. der Nahr.- u. Genussmittel 1898. 415. 2) Centralbl. Bact. 1898. 217. 265. 325; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Gen.-Mittel 1898. 789. 3) Ztschr. f. d. Milchw. u. Viehz. des bayer. Allgäu XI. B VII. S. 249. 4) Ztschr. f. anal. Chem. 1897. S. 751. 5) Rev. fals. 1898. 21; Ztschr. f. angew. Chem.

geführt wird, während auf der sauren Flüssigkeit das Butterfett schwimmt, von welchem sodann einige Tropfen im Refractometer in üblicher Weise zu prüfen sind.

Rothe Käse. In den letzten Jahren wurden der Milchwirthschaftlichen Untersuchungsanstalt Memmingen häufiger Böhrlinge von verschiedenen Käsen eingeschickt, welche eine röthliche Färbung zeigten, sonst aber normal waren. Auf der frischen Bruch- oder Schnittfläche war die Rothfärbung kaum oder nur am Rande zu erkennen; sie trat erst nach einiger Zeit deutlicher ein. Es gelang Herm. Burstert und F. J. Herz [1]) nachzuweisen, dass die rothe Farbe von Eisenrhodanid herrührte. Ihre Untersuchungen führten sie zu folgenden Schlüssen:

1. Unter bestimmten Verhältnissen kommen im Käse sehr geringe Mengen von Rhodanverbindungen vor. Es wäre möglich, dass dieselben aus einer kranken Milch stammen; höchstwahrscheinlich entstehen sie aber erst im Verlauf der Käsereifung und zwar infolge einer unregelmässigen, langsamen Gährung in warmen Räumen, wenn Rundkäse sich im Winter nicht öffnen und wenn Limburger Käse nicht weich werden wollen. 2. Wenn durch Sauerstoffeinwirkung die im Käse vorhandenen Eisenoxydulsalze in Oxydsalze übergeführt werden, tritt bei Gegenwart von Rhodan eine entsprechend deutliche Rothfärbung ein. 3. Dieses Rothwerden der Käse ist ein ganz anderer Vorgang als das Salzroth- und wahrscheinlich auch das Bankrothwerden der Käse. 4. Von einer hygienischen Bedeutung so geringer Spuren von Rhodanverbindungen kann keine Rede sein.

Ueber die schwarze Färbung des Käses. Der durch Carlo Besana [2]) beobachtete Knoblauchgeruch von Käse wird von Marpmann [3]) auf die Entstehung von Phosphorwasserstoff, der überall da auftritt, wo Phosphate in faulenden Substanzen zersetzt werden, zurückgeführt. Die von B. nachgewiesenen schwarzen Flecken im Käse, die aus Schwefeleisen bestanden, beruhen auf der Lebensthätigkeit von ferrophilen Bacterien, die nach M. das in jedem Käse vorhandene Eisen als Schwefeleisen in den Bacterienzellen ablagern. Unter dem Mikroskop lässt sich die Gegenwart von Eisen in den schwarzen Flecken durch Zufügen von saurer Ferrocyankaliumlösung leicht erkennen.

Weisse, sandige Körnchen in reifen Emmenthaler Käsen. Genannte Ausscheidungen besitzen die Grösse von eben noch sichtbaren Pünktchen bis zu der eines Stecknadelkopfes. Sie finden sich nach H. Burstert [4]) besonders in etwas vertrockneten Käsen, in Gläslern häufiger, als in gutgelochten vollsaftigen Käsen. Wenn dagegen letztere trocken werden, sammelt sich in den Löchern der sogenannte Salzstein, der nicht nur Kochsalz enthält, sondern wahrscheinlich auch noch die gleichen Stoffe, wie sie in eben erwähnten körnigen Ausscheidungen in den Teig selbst eingebettet sind. In der Asche der Körnchen war reichlich Magnesia und wahrscheinlich auch Natron vorhanden. Aus der ammoniakalischen Lösung der Körnchen fällte überschüssige Salzsäure eine stickstoffhaltige organische Säure oder deren saures Salz. Leider konnten die Untersuchungen aus Mangel an Material und Zeit nicht weiter fortgeführt werden.

Analysen portugiesischer Käse; von M. Hoffmann [5]).

Serbischen Käse untersuchten Zega und Panics [6]). Derselbe wird hergestellt, indem man die Milch in Kesseln etwas erwärmt, oder, wo keine

---

1) Ztschr. f. Milchwirthsch. etc. Allgäu. IX. Bd. VI. Heft 9. 2) Apoth. Ztg. 1897. S. 263. 3) Centralbl. f. Bacteriolog. 1898. 21. 4) Ztschr. f. Milchwirthsch. etc. Allgäu. IX. Bd. VI. Heft 9. 5) Milch-Ztg. 1898. 199; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- und Genussmittel 1898. 790. 6) Chem. Ztg. 1898. S. 158.

Kessel vorhanden sind, in Bottichen durch Einlegen von heissen Steinen auf die gewünschte Temperatur bringt. Nun kommt die erforderliche Menge Lab hinzu, worauf durchgerührt und 1 Stunde stehen gelassen wird. Die abgeschiedene Käsemasse wird alsdann in Tücher gelegt und die Molke ablaufen gelassen. Nun bringt man den in Stücke geschnittenen Käse in Holzständer, salzt und übergiesst mit Molke und etwas frischer Milch. Die Molke wird alle 2—4 Tage abgegossen und zum Theil durch frische ersetzt, alle 8—14 Tage wird frische Milch aufgegossen. Die Labbereitung ist ausserordentlich verschieden. In 14 Käseproben fanden Verff. 42,62—66,12 % Wasser, 7,77—32,2 % Fett, 14,66—32,37 % Stickstoffsubstanzen, 2,43—4,81 % Asche, 0,09—1,44 % Säure, 0,93—3,13 % Kochsalz und 0,85—5,12 % Milchzucker.

Darstellung von Kaseïn und Kaseïnpräparaten. Aus entrahmter Milch wird Kaseïn zu Nährzwecken abgeschieden, indem man die Milch auf 55 bis 60° C. erhitzt und dann Salzsäure im Verhältnis von 5 lbs. auf 100 Gallonen Milch zufügt. Die Mutterflüssigkeit wird entfernt und nach Verstärkung durch Zusatz von ca. 2 lbs. Salzsäure in eine weitere Menge Milch gegossen u. s. f. Das so erhaltene Kaseïn wird nun mit Wasser bei 180—212° F. gewaschen und dann zwischen mit Gummi überzogenen Walzen oder durch andere Vorrichtungen in dünne Blätter gerollt, welche schnell trocknen und bröcklich werden. Die Blätter werden zu Pulver vermahlen, welches allein oder mit Mehl, Reis, Gries, Tapioka, Hafermehl, Arrowroot, Kleber, Zucker, Glucose u. dergl. gemischt, verwendet wird. Man kann das Kaseïn auch in Blöcke oder Rollen formen. Diese lässt man theilweise trocknen und zerreibt oder zermahlt sie zu feinem Pulver, welches in Schichten von 1/2—1 Zoll Dicke angeordnet und weiter getrocknet wird, so dass die Theilchen an einander hängen und eine Masse, ähnlich einer Schnitte Brot, geben. Beim weiteren Trocknen wird das Product kraus. Oben erwähnte und andere Nährstoffe können dem Kaseïn vor dem Formen zugesetzt werden. Engl. Pat. 13141, 13142 u. 43. H. Higgins, Cambridge[1]).

Butter.

Untersuchungen über einige *häufig bei der Butter vorkommende Consistenzfehler*, über die Ursache ihrer Entstehung sowie über den *Bau der Milchfettkügelchen*; von V. Storch[2]).

Ueber Bacterienbefunde in der Butter. Von Hormann und Morgenroth[3]). Die in der letzten Zeit veröffentlichten Untersuchungen über das Vorkommen von Tuberkelbacillen in der Butter haben durchaus widersprechende Resultate ergeben. Während einerseits Obermüller[4]) in jeder der von ihm untersuchten 14 Butterproben lebensfähige Tuberkelbacillen gefunden haben will, wird andererseits von L. Rabinowitsch[5]) auf Grund von Untersuchungen, die sich auf 80 Butterproben erstreckten, das Vorkommen von Tuberkelbacillen in der Butter überhaupt in Frage gestellt. Sie geht sogar soweit zu behaupten, dass die früher von anderen veröffentlichten positiven Befunde von Tuberkelbacillen in der Butter vermuthlich auf Irrthümern beruhen, dass höchst wahrscheinlich in allen Fällen Verwechslungen des echten Tuberkelbacillus mit einer von ihr aufgefundenen, tuberkelbacillenähnlichen, säurefesten Bacterienart vorgekommen seien. Zwischen diesen beiden Befunden von Obermüller und Rabinowitsch in der Mitte stehen die Angaben von Petri[6]), der zuerst über tuberkelbacillenähnliche säurefeste Bacillen berichtete und in 30 % echte Tuberkalbacillen, in 60 % diese säurefeste Bacterienart in der Butter gefunden haben will.

1) Durch Chem.-Ztg. 1898, S. 930. 2) Beretning for den Kgl. Veterinär-oj Landbohöjskoles Laboratorium for Landsökonomiske Forsög. Kjöbenhavn 1897. 135; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussmittel 1898. 131.
3) Hyg. Rundsch. 1898, S. 217. 4) vergl. dies. Ber. 1897. 694.
5) ebenda. 6) Apoth. Ztg. 1897. 519.

Verff. haben bei dieser Lage der Dinge die Angelegenheit im hygienischen Institute der Universität Berlin einer erneuten Prüfung unterzogen und fanden, dass in der Butter echte Tuberkelbacillen vorkommen. Genauere in Procenten ausgedrückte Angaben über die Häufigkeit ihres Vorkommens zu machen, sind sie nach der geringen (10) Anzahl der untersuchten Butterproben nicht in der Lage; jedenfalls aber sind Tuberkelbacillen in der Butter nicht selten, denn in 3 Fällen gelang der Nachweis derselben mit absoluter Sicherheit, in 4 Proben war der Befund zweifelhaft. Es liegen demnach ernste hygienische Bedenken vor, die Butter, so wie sie jetzt im allgemeinen bei uns hergestellt wird, zum Verkaufe und Genusse zuzulassen; eine derartige Butter entspricht dem fundamentalen Grundsatze, dass ein gesundes Nahrungsmittel frei von Krankheitsstoffen sein muss, nicht. Freilich fehlt es zur Zeit noch an sicheren Beweisen für die Uebertragung der Tuberkelbacillen durch Butter auf den Menschen. Für die Gefährlichkeit dieser Bacillen in der Butter sprechen aber die Beobachtungen über Infection durch die Milch perlsüchtiger Kühe, und desshalb ist darauf zu dringen, dass die Milch bezw. der zur Butterbereitung verwandte Rahm in geeigneter Weise vorbehandelt wird. Da für die Abtödtung der Tuberkelbacillen schon die Einwirkung einer Temperatur von 70° genügt, so ist hier das Pasteurisirverfahren erforderlich, dass in den grossen Meiereien Schwedens und Norwegens schon seit einigen Jahren durchgeführt wird. Eine säurefeste Bacterienart, welche bei Meerschweinchen krankhafte Veränderungen hervorruft, die aber zur Verwechselung mit Tuberkulose keinen Anlass geben könnten, fanden Verff. auch in der Butter.

Seit einigen Jahren nehmen die Exporteure *Glukose zur Haltbarmachung von Butter* unter gleichzeitigem mässigem Salzzusatze an Stelle von Borax, Salicylsäure etc. C. A. Crampton[1]) fand in verschiedenen Proben 3,36, 4,15, 10,02 (Beurre rouge, nach Guadelupe exportirt) und 2,95 % Glukose. Eine geringe Kupferreduction durch den wässrigen Auszug der Butter darf noch nicht als qualitativer Nachweis von Glukose angesehen werden, da dieselbe von Milchzucker oder irgend welchen Eiweisskörpern herrühren kann. Verf. meint, dass die Glukose neben ihrer conservirenden Wirkung wahrscheinlich mechanisch wirkt, indem sie mehr Wasser in der Butter zurückhält, als diese sonst behalten würde.

Ueber Butteruntersuchungen; von Hans Kreis[2]).

Einen Beitrag zur Kontrolle der Butter lieferten K. Farnsteiner und W. Karsch[3]), welche wiederholt Butter von einem Händler untersuchten, die bei den verschiedenen Analysen eine Refractometerzahl von 55, eine Reichert-Meisslsche Zahl von 22,74—24,23 und eine Verseifungszahl von 218,5—220,27 zeigte. Bei einer Stallprobe fanden sie die Refractometerzahl 53, Reichert-Meisslsche Zahl 22,4—22,22, Verseifungszahl 219,74—221,75. Die Stallprobe erfolgte, nachdem die Kühe 3 Tage von der Kleeweide in den Stall gekommen waren, woselbst sie Kraftfutter, bestehend aus 1/5 Erdnusskuchen, 2/5 Weizenkleie und 2/5 Schrot von Hafer und Gerste, erhalten hatten. Durch die veränderte Fütterungsweise wurde nur die Refractometerzahl beeinflusst, die um 2 Grade

1) Journ. amer. Chem. Soc. 1898, S. 201. 2) D. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussmittel 1898, S. 263. 3) Ztschr. f. Untersuch. der Nahr.- u. Genussm. 1898, S. 16.

herunterging. Bemerkenswerth ist die Korrespondenz der Refractometerzahl mit der Jodzahl: Butter vom 21. October von 180 Kühen = Ref.-Z. 55, Jodz. 49,57; Butter vom 26. October von 25 Kühen = Ref.-Z. 53, Jodz. 40,00.

Butterproben, im Nahrungsmittelamt der Stadt Amsterdam hergestellt, untersuchte A. Lam[1]). Das specifische Gewicht bei 15° C. schwankte von 0,8653—0,8680, die Reichert-Meisslsche Zahl von 20,1—28,9, die Verseifungszahl von 222—235,5. Zur Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren wird die Methode von Leffmann-Beam[2]) empfohlen; die Ergebnisse differirten von den mittelst der Alkoholmethode erhaltenen nie mehr als 0,2.

Zur Butteruntersuchung. Zur Orientirung wurden im Breslauer städtischen Untersuchungsamte seit 1894 bei Butteruntersuchungen die Köttstorfersche Verseifungszahl und die Refraction mit dem Zeissschen Refractometer herangezogen. Seit etwa Jahresfrist sind diese Methoden jedoch völlig aufgegeben worden, da sie nicht mehr genügende Dienste geleistet haben; es werden nunmehr in allen Fällen die flüchtigen Fettsäuren nach Leffmann-Beam bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse stimmen unter sich vorzüglich überein. Bei 110 Butterprobns lag die Köttstorfer'sche Zahl (in ganzen Einheiten) je 1 mal bei 222, 223, 224, 225, 235, 8 mal bei 226, 27 mal = 227, 22 mal = 228, 18 mal = 229, 10 mal = 230, je 8 mal = 231 und 232, je 2 mal = 233 und 234. Die Reichert-Meisslsche Zahl nach Wollny betrug abgerundet je 4 mal = 24 und 25, 10 mal = 26, 16 mal = 27, 11 mal = 28, 18 mal = 29, 8 mal = 30, je 5 mal = 31 und 32, 1 mal = 35. 12 Butterproben wurden wegen zu hohen Kochsalzgehaltes beanstandet (5,0 bis 10,5 %), 8 wegen zu hohen Wassergehaltes (23,6 bis 44,2 %), 11 Proben waren verdorben[3]).

Ueber die practische Verwendung des Refractometers für die Butteruntersuchung lässt sich A. J. Swaving[4]) folgendermaassen aus: Unter 624 Butterproben zeigten 353 oder 56 % eine Brechungszahl von 52,5 und weniger, 127 oder 20 % eine Brechungszahl von 52,5—54 und 144 oder 24 % eine Brechungszahl über 54, sie wurden zum Theil als Surrogate erkannt. Bei der Bestimmung von Säure- und Reichertscher Zahl in Mischbutter treten Schwierigkeiten auf, welche eine dritte Methode heranzuziehen nöthigen, nämlich das Verfahren mit dem Polarisationsmikroskop, mit dessen Hilfe man auf die Anwesenheit von fremden, krystallinischen Fetten schliessen kann. Ungeschmolzene Butter zeigt keine Krystalle. Coprahöl wird nachgewiesen, indem man mit Kalilauge verseift; bei nachherigem Erwärmen mit Schwefelsäure und Alkohol tritt der charakteristische Geruch des Coprahesters auf.

Wasser- und Kochsalzgehalt von Butter. Die städtischen Be-

1) Chem. Ztg. 1898, S. 309. 2) Apoth.-Ztg. 1896, 596. 3) Jahresber. des Unters.-Amts Breslau 1896/97. 4) Landw. Versuchsstation 1897, S. 341.

hörden in Breslau verlangen nach B. Fischer[1]) in ihren Verträgen eine Butter mit höchstens 3% Kochsalz und 12% Wasser, auch muss sowohl Essbutter als auch Kochbutter frisch, nicht ranzig sein. Eine wasserarme Butter ist leicht zu erzielen, wenn man die ungesalzene Butter zunächst wäscht, dann gut ausknetet und zuletzt den Kochsalzzusatz macht. Die Butter weist dann einen Wassergehalt von etwa 10% auf

Zur Bestimmung der Borsäure in der Butter. In gleicher Weise wie Lösungen von Borsäure in Glycerin, welche gegen Lackmus sauer reagiren und daher von verschiedenen Seiten zur quantitativen Borsäurebestimmung herangezogen wurden, verhalten sich auch die Lösungen dieser Säure in den übrigen primären mehratomigen Alkoholen wie Erythrit, Mannit, Dextrose, Lävulose und Galactose, dagegen nicht Quercit und Polysaccharide. An Stelle des hier vorgeschlagenen Glycerins empfiehlt neuerdings Vadam[2]) den Mannit zu benutzen, da mit diesem ein weit schärferer Farbenumschlag zu erzielen sei. Zur Ermittlung des Borsäuregehaltes in Butterproben z. B. verfährt er folgendermaassen:

50 g Butter werden mit 20 cc heissem Wasser ausgewaschen und das gewöhnlich sauer reagirende Waschwasser mit einigen Tropfen $^1/_{10}$-Normal-Natronlauge gegen Lackmus neutralisirt. Darauf theilt man die blaue Flüssigkeit in zwei genau gleiche Theile, stellt die eine Hälfte zur Controle zurück und versetzt die andere mit 1 bis 2 g Mannit, worauf bei Anwesenheit von Borsäure sofort eine intensiv rothe Färbung entsteht. Man titrirt dann mit $^1/_{10}$-Normal-Natronlauge bis zur Blaufärbung und erfährt durch Multiplication der verbrauchten Cubikcentimeter mit 0,0062 die Menge der vorhandenen Borsäure.

Zu dem *Nachweis von Formaldehyd in der Butter* nach der Anweisung des Bundesraths bemerkt Mayrhofer[3]): Jede Butter enthält Bestandtheile, welche mit Wasserdämpfen flüchtig sind und sich durch ihre leichte Oxydirbarkeit, besonders ihr Verhalten gegen ammoniakalische Silberlösung, weniger scharf gegen das Fuchsinreagens und Metaphenylendiamin als aldehyd- oder ketonartige Verbindungen charakterisiren; allerdings sind in den Destillaten ranziger Buttersorten auch säureartige Verbindungen enthalten, durch welche, wie es scheint, nicht zum geringsten Theil der eigenthümliche Geruch ranziger Butter bedingt ist. Es liegt auf der Hand, dass ranzige Butter, oder auch selbst nur aus Sauerrahm hergestellte, das in der erwähnten Vorschrift angeführte Verhalten zeigen wird, und dass hierdurch bei Nichtberücksichtigung dieses Umstandes Irrthümer nicht ausgeschlossen erscheinen. Zum einwurfsfreien Nachweis des Formaldehyds wird daher ein anderes Verfahren herangezogen werden müssen.

Zur Prüfung der Butter auf Margarine macht das sächsische Ministerium des Innern bekannt, dass zur Zeit eine Aenderung des erst im vorigen Jahre bestimmten Kennzeichnungsmittels für

1) Jahresber. des Unters.-Amts, Breslau 1896/97, S. 19. 2) Journ. de Pharm. et de Chim. 1898, VIII, 110. 3) Ztschr. f. Unters. der Nahr.- u. Genussm. 1898, 8.

Margarine (Sesamöl) nicht beabsichtigt werde. Dagegen wird darauf hingewiesen, dass ein längeres Erwärmen der zum Zwecke der Untersuchung mit Salzsäure und Furfurol versetzten Fettproben zu vermeiden ist, weil dies die Zuverlässigkeit des Untersuchungsergebnisses wesentlich zu beeinträchtigen vermag, und dass nicht jede Rothfärbung der untersuchten Probe den Verdacht des Vorhandenseins von Margarine ausreichend rechtfertigt, sondern nur eine solche, welche sofort oder nur wenige Minuten nach Ausführung der Sesamölprobe sich zeigt.

Die Untersuchung von Butter und Margarine an der Hand des neuen Margarinegesetzes; von H. Weigmann[1]).

Beobachtungen über den Nachweis von Margarine in Naturbutter konnte Louis Delaye[2]) bei der Untersuchung von Butterproben sammeln, die einer grossen Lieferung entstammten, welche in kleineren Theilsendungen an den Käufer abgegeben worden war. Die ersten vier Sendungen zeigten bei der Prüfung ein homogenes Product, dessen Dichtebestimmung bei 100° C. (nach König) die Zahl 0,865 ergab. Die Reichert-Meisslsche Zahl wurde zu 25, die Hehnersche Zahl zu 88,9 gefunden. Beim Schmelzen bei 60° C. blieb das Product trübe; das Filtrat gab beim Versetzen mit zuckerhaltiger Salzsäure eine schwach rosenrothe, ziemlich rasch verschwindende Färbung. Der Verf. hat bei seinen bisherigen Untersuchungen um dieselbe Jahreszeit (Juni bis August) niemals echte Buttersorten gefunden, deren specifisches Gewicht bei 100° C. unter 0,866 lag; ebensowenig hat er solche mit einer Reichert-Meisslschen Zahl unter 26 und einer Hehnerschen Zahl über 88,5 zur Untersuchung erhalten, die Reichert-Meisslsche Zahl lag gewöhnlich zwischen 26 und 32, die Hehnersche schwankte meist zwischen 86,5 und 88,5. Die Sendungen wurden daher als verdächtig erklärt und bald fand sich eine Bestätigung dieser Ansicht. An einem heissen Tage war aus dem Korbe, in welchem die Butter zur Versendung gelangt war, eine ölige Flüssigkeit ausgelaufen, die sich bei der Untersuchung als ein Gemisch von Fetten thierischen und vegetabilischen Ursprunges und von Glyceriden der höheren Säuren der Fettreihe erwies. Das specifische Gewicht dieses Gemisches betrug bei 100° C. 0,869, die Reichert-Meisslsche Zahl 32,5, der Schmelzpunkt lag weit unter demjenigen der Naturbutter. Es ist anzunehmen, dass dieses Gemisch dazu benutzt wurde, um die Fälschung der Butter mit Margarine zu verdecken, deren specifisches Gewicht (bei 100° C.) und Reichert-Meisslsche Zahl weit niedriger sind, als die Naturbutter zeigt.

Einer einfachen Vorrichtung zum Nachweise des Sesamöles bei Gegenwart künstlicher Farbstoffe in Butter und Margarine bedient sich C. A. Neufeld[3]).

Ein Reagircylinder aus starkem Glase, der bei 5, 10, 15 und 20 cc

1) Milchztg. 1898, 404. 2) Journ. de Pharm. d'Anvers 1898, S. 329.
3) Ztschr. f. Unters. der Nahr.- u. Genussm. 1898, S. 156.

graduirt ist, trägt einen doppelt durchbohrten Gummistopfen. Durch die eine Oeffnung des letzteren führt ein leicht verjüngtes Heberohr bis fast auf den Boden des Cylinders, die andere Oeffnung ist mit einem kleinen Glasstabe verschlossen. Zur Prüfung der Margarine giebt man 10 cc des klaren geschmolzenen Fettes und 10 cc Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,125 in den Reagircylinder, schliesst mit einem gewöhnlichen Pfropfen und schüttelt $^1/_2$ Minute lang. Färbt sich infolge der Anwesenheit von Azofarbstoffen die Säure roth, so stellt man den Cylinder in ein Wasserbad von ungefähr 60° und lässt absetzen. Alsdann setzt man den Pfropfen mit der Hebervorrichtung fest auf und stellt wieder in das Wasserbad. Um das Eindringen von Fett in das Heberrohr zu vermeiden, verschliesst man das Ausflussende desselben beim Aufsetzen des Pfropfens mit dem Finger oder mit einem durch Glaspfropfen geschlossenen Gummischlauch, den man nach dem Einsetzen wieder entfernt. Infolge der Erwärmung steigt die Salzsäure in dem Heberrohre in die Höhe. Sobald dieselbe in dem absteigenden Schenkel tiefer steht als das Flüssigkeitsniveau im Reagircylinder, lüftet man den Glasstab im Pfropfen und lässt die ganze Säure abfliessen. Hierauf giebt man wiederum 10 cc Salzsäure zum Fett und verfährt in gleicher Weise. Dieses wird wiederholt, bis die Salzsäure nach dem Schütteln ganz farblos erscheint. Mit der letzten Portion Salzsäure hebert man noch die Hälfte des geschmolzenen Fettes ab, so dass von letzterem 5 cc im Cylinder zurückbleiben, mit welchem man direct die Reaction auf Sesamöl nach Maassgabe der amtlichen Vorschrift ausführt.

Den gegenwärtigen Stand der Margarinefrage behandelte Partheil[1]) in einem längeren Vortrage, dessen wesentlichen Inhalt er in folgende drei Sätze zusammenfasst:

1) Die Forderung der getrennten Verkaufsräume ist überflüssig, sobald der Bundesrath von seiner Befugniss Gebrauch macht und ein allgemeines Kennzeichnungsmittel für die Margarine vorschreibt, welches es Jedermann ermöglicht, Margarine von Butter zu unterscheiden. 2) Der jetzt vorgeschriebene Sesamölzusatz ist kein allgemeines Kennzeichnungsmittel, wohl aber geeignet, die Interessen der Butter producirenden Landwirthschaft schwer zu schädigen; er muss daher baldmöglichst abgeschafft werden. 3) Allen berechtigten Anforderungen an ein brauchbares Kennzeichnungsmittel für die Margarine entsprechen gewisse Azofarbstoffe, wie beispielsweise das Dimethylamidoazobenzol.

Die Frage der latenten *Färbung der Margarine mit Sesamöl* hat M. Siegfeld[2]) im milchwirthschaftlichen Institut Hameln nach verschiedenen Richtungen hin einer eingehenden Untersuchung unterworfen, wobei sich ergab, 1) dass die vom kaiserlichen Gesundheitsamte vorgeschriebene Prüfung auf Sesamöl nur dann zuverlässige Resultate ergiebt, wenn sie bei höherer Temperatur (60—70° C.) vorgenommen wird; 2) dass thatsächlich bei Butter, welche aus der Milch mit Sesamkuchen gefütterter Kühe gewonnen ist, auch bei grösseren Viehstapeln die Baudouinsche Reaction erhalten wird; 3) dass das Eintreten und die Intensität der Reaction von Zufälligkeiten abhängig ist; denn die Butter eines Stapels ergab nach Verfütterung von 1,5 kg Sesamkuchen pro Kopf und Tag eine intensive, nach Verfütterung von 2 kg pro Kopf und Tag nur eine schwache Reaction; 4) dass die Re-

1) Ztschr. f. angew. Chem. 1898, 32. 2) Chem. Ztg. 1898, 319; vergl. Apoth.-Ztg. 1898, S. 121.

action noch längere Zeit nach dem Aufhören der Sesamfütterung eintritt. Die Beobachtung Soltsiens, nach welcher Furfurol und Salzsäure schon an und für sich bei längerer Einwirkung und höherer Temperatur eine Rothfärbung ergeben sollen, konnte S. nicht bestätigen.

Ueber die quantitative Bestimmung der Butter in Margarine von A. Muntr und H. Condon[1]). Die Methode gründet sich auf die Bestimmung der flüchtigen Fettsäuren.

Eine 18 Jahre alte Butter untersuchte E. G. Clayton[2]). Die Butter war 1879 von Hehner untersucht worden; dieser hatte in derselben 87,75 % unlösliche Fettsäuren gefunden und einen Gehalt an Wasser, Caseïn und Salzen, wie er einer normalen Butter entspricht. Seit 1881 war der Rest der Butter von dem Verf. in einem dunklen Schranke in einer Flasche mit zerbrochenem Stopfen aufbewahrt worden, so dass die Luft hinzutreten konnte. Sie war nach 18 Jahren vollständig entfärbt und von widerlichem Geruche, hatte einen Schmelzpunkt von 33° C., bei 100° C. ein specifisches Gewicht von 0,8742,*, enthielt 85,72 %* unlösliche Fettsäuren, 7,36 % lösliche, Reichert-Meisslsche Zahl = 22,36*, Köttstorfersche Zahl = 239, Hüblsche Zahl 25,68*, 25,09, Maumenésche Zahl 22, 100 g Fett erforderten 160,3 cc Normal-KOH zur Neutralisation. (Die mit * versehenen Zahlen wurden 1895, die anderen 1897 gefunden.)

Butteröl und Schmalzöl. Entmischungsproducte der Schmalzbutter bezw. des Schweineschmalzes, untersuchte Hefelmann[3]). Er fand folgende Werthe: Butteröl. Spec. Gewicht bei 15° C. 0,919, Reichert-Meisslsche Zahl 30,0, Verseifungszahl 225,2, Jodzahl 47,1, Burstyn'scher Säuregrad 10,4, Refractometerzahl + 0,8. Schmalzöl. Spec. Gew. 0,9167, Jodzahl 72,6, Reductionsprobe negativ.

Beobachtungen bei der Untersuchung von Butterschmalz- und anderen Fettproben theilt Ed. Spaeth[4]) mit.

Er fasst dieselben in folgenden Sätzen zusammen: Werden Butterschmalz, Fette überhaupt, stärker erhitzt oder gekocht, so wird die Verseifungszahl und die Refractometeranzeige eine höhere: die Reichert-Meisslsche Zahl wird wenig oder nicht beeinflusst. Das Jodabsorptionsvermögen wird ein anderes. Derartig erhitzte Fette zeigen ein ähnliches Verhalten wie Fette, die ranzig werden; in stark ranzigen Fetten wird nach dem Erhitzen derselben die Verseifungszahl wieder niedriger als in den nicht erhitzten, bleibt aber höher als in den normalen Fetten. Jodzahl und Brechungsindex werden in der bekannten Weise beeinflusst. Ein besonderer Einfluss auf die Reichert-Meisslsche Zahl konnte beim ranzig gewordenen Butterschmalz nicht bemerkt werden. Mit Bezug auf die festgestellte Thatsache, dass sowohl ranziges, wie auch stark erhitztes Butterschmalz eine zum Theil erhöhte Verseifungszahl aufweisen, erscheint es der Vorsicht wegen geboten, bei der Untersuchung von Butterschmalz der Meisslschen Probe den Vorzug zu geben.

Fette und Oele.

Die Wirkung des Lichtes auf Fette besprach Jorissen[5]) in der Association belge des chimistes. Amylalkohol, Aceton, Oxalsäurelösungen etc. enthalten, dem Lichte ausgesetzt, nach einiger Zeit Wasserstoffsuperoxyd. Ebenso verhalten sich verschiedene Fette: Butter, Olivenöl, Leberthran, welche entfärbt werden; letzterer verliert sogar seine charakteristischen

---

1) Ann. Agronon 1897, II, 281; Ztschr. f. Unters. der Nahr.- u. Gen.-Mittel 1898, 419. 2) The Analyst. 1898, S. 36. 3) Ztschr. f. öffentliche Chem. 1898, 450. 4) Ztschr. f. Unters. der Nahr.- u. Genussm. 1898, S 377. 5) D. Chem. Ztg. 1898, 162.

Reactionen, so z. B. mit rauchender Salpetersäure und mit Schwefelsäure und Schwefelkohlenstoff. Wenn Butter und Olivenöl, mit Wasser vermischt, dem Lichte ausgesetzt werden, so giebt das Wasser nach einiger Zeit die Reaction von Wasserstoffsuperoxyd.

Einen Apparat *zur Bestimmung der Consistenz von Fetten und Fettgemischen* hat Kissling[1]) construirt.

Zur Bestimmung des Schmelzpunktes von Wachs, Fetten und ähnlichen Stoffen empfiehlt Blitz[2]) folgendes Verfahren: Man legt kleine Kügelchen des zu untersuchenden Stoffes auf Quecksilber und erwärmt dieses, bis die Klümpchen schmelzen. Nach 24 Stunden wird das Quecksilber, in welches nun ein Thermometer eintaucht, nochmals langsam erwärmt und nun der Thermometerstand abgelesen, sobald die Ränder der auf dem Quecksilber schwimmenden breiten Wachs- oder Fettscheiben sich zu verflüssigen beginnen.

Ranzigwerden und Ranzigkeit der Fette von Alb. Scala[3]).

Zur Prüfung der Fette auf Ranzidität bedarf es bekanntlich neben der Bestimmung des Säuregrades im Wesentlichen der Sinnenprüfung, da lediglich die Ermittlung des Gehaltes an freien Fettsäuren in vielen Fällen zu falschen Ergebnissen führen würde. Schmid[4]) unterscheidet desshalb auch zwischen „sauren" Fetten, „ranzigen" Fetten sowie „sauren und ranzigen" Fetten. Ein Fett ist sauer, wenn der Gehalt an freier Säure sehr hoch, das freie Glycerin aber unverändert ist; ranzig dagegen, wenn der Gehalt an freien Fettsäuren nicht hoch, das freie Glycerin aber theilweise oder ganz zu Aldehyden und Ketonen oxydirt worden ist. Schmid hofft nun, durch eine Prüfung der Fette auf Aldehyde und Ketone die Rancidität derselben auf rein chemischem Wege bestimmen zu können und verfährt hierbei wie folgt:

20 g des zu untersuchenden Fettes werden mit 100 cc Wasser in einen Kochkolben gebracht und im Wasserdampfstrom (Apparat zur Bestimmung der flüchtigen Säure im Weine) destillirt. Als Vorlage dient ein 100 cc fassender Messkolben, in diesen werden vor Beginn der Destillation 5 cc einer frisch bereiteten 1%igen Lösung von salzsaurem Metaphenylendiamin gebracht. Bei diesem Verfahren war der Farbenunterschied der Destillate bei frischen und ranzigen Fetten ähnlich demjenigen, der beim Nesslerisiren bei reinem Wasser und stark jauchehaltigem Wasser beobachtet wird; das Destillat zeigte bei frischen Fetten eine schwache Spur von gelblicher Färbung, während es bei ranzigen Fetten stark gelb oder gelbbraun gefärbt war.

Ein deutlicher Unterschied zwischen ranzigem Fett und frischem Fett wird auch beobachtet, wenn 20 g geschmolzenes Fett mit 1 cc einer 1%igen Lösung von salzsaurem Metaphenylendiamin geschüttelt werden, im Allgemeinen ist aber die Destillation zu empfehlen.

Die Isolirung der riechenden und die Ranzidität des Fettes bedingenden Stoffes gelang Soltsien[5]) vollkommen durch Destillation des Fettes mit

---

1) Chem. Ztg. 1898, No. 82. Pharm. Ztg. 1898, Abbldg. 2) Nederl. Tijdschr. v. Ph. 1898, II. 3) Staz. sperim. agr. 1898, 613; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1898, 418. 4) Ztschr. f. analyt. Chemie 1898, 5. 5) Pharm. Ztg. 1898, No. 79.

Wasserdämpfen, etwa so, wie dies auch Schmid gethan hat. Das hinterbleibende Fett erwies sich als so weit gereinigt, dass es wieder geniessbar war (das Verfahren ist somit geeignet, ranzige Fette wieder geniessbar zu machen), während das Destillat die riechenden Stoffe enthielt. Diese bestanden nicht etwa aus flüchtigen Säuren, wie man hätte vermuthen können, im Gegentheil hatte das dieser Behandlung unterworfene Fett denselben Säuregrad von 26, welchen auch eine andere, nicht mit Wasserdämpfen behandelte Probe aufwies, sondern aus Aldehyden, welche acroleïnartig rochen. Versuche mit anderen alten Schmalzproben, darunter eine solche aus dem Jahre 1895, zeigten ähnliches Verhalten, auch die Säuregrade von 9,41 und 10,8 erwiesen sich als gleichbleibend vor und nach der Destillation. Die Anwesenheit der reducirenden, aldehydartigen Körper ranziger Fette schliesst die Anwendbarkeit des Becchischen und Welmansschen Reagenses zur Prüfung derselben auf Baumwollsamenöl und andere pflanzliche Oele natürlich aus.

Zur Vereinbarung einheitlicher Prüfungsmethoden für fette Oele; von D. Holde[1]) und R. Henriques[2]).

Beiträge zur Fettanalyse; von W. Fahrion[3]).

Zur Analyse der Fette und Harze; von K. Dieterich[4]); von W. Fahrion[5]).

Ueber partielle Verseifung von Oelen und Fetten; von R. Henriques[6]).

Ueber kalte Verseifung von Fetten und Oelen; von K. Dieterich[7]). Die vergleichenden Versuche über die kalte und heisse Verseifung von Fetten und Oelen führten zu folgenden Ergebnissen:

1) Fast vollständige Uebereinstimmung zwischen den Werthen der kalten und heissen Verseifungsmethode erhält man bei Schweineschmalz, Presstalg, Hammeltalg, gewöhnlichem Baumöl, Leberthran, roher gelber Oelsäure, roher weisser Oelsäure, roher Stearinsäure. 2) Nicht vollständige Uebereinstimmung, wenn auch nur verhältnissmässig geringe Unterschiede, ergeben sich bei Cacaobutter, Muscatbutter, Olivenöl, Ricinusöl. 3) Ganz unverseifbar auf kaltem Wege ist Harzöl.

Ueber die Bestimmung der Verseifungszahl äusserte sich W. Herbig[8]) auf Grund eines umfangreichen Versuchsmaterials folgendermaassen:

Der ungesättigte in den Fetten vorkommende Alkohol Cholesterin wird, mit concentrirter Lauge bei 110° unter Druck zwei Stunden lang behandelt, nicht angegriffen. Hochmolekulare Fettsäureester, z. B. Palmitinsäure- und Cerotinsäurecholesterinester, Cerotinsäurecerylester werden sowohl nach dem Verfahren von Henriques wie nach der vom Verf. eingehaltenen Abänderung, Vornahme der Verseifung in petrolätherischer Lösung mit n/2-Kalilauge fünf Minuten heiss am Rückflusskühler, vollständig verseift. Cerotinsäurecholesterinester und Palmitinsäureester werden unter Druck quantitativ verseift. Da die Verseifung aber in petrolätherischer Lösung ebenfalls vollständig ist, kann von ersterer Verseifungsmethode Abstand genommen werden. Da die Verseifung mit n/2-Kalilauge während einer Stunde am Rückflusskühler bei allen bis jetzt für schwer verseifbar geltenden Stoffen fast genau

1) Chem. Rev. Fett u. Harzind. 1898, 41. 2) Ebenda 43.
3) Ztschr. f. angew. Chem. 1898, 267. 4) Ztschr. f. angew. Chem. 1898, 316, 437. 5) Ebenda 1898, 383, 527. 6) Ztschr. f. angew. Chem. 1898, 338. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1898, 694.
7) Helfenberger Ann. 1897, 127. D. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1898, 562. 8) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1898, S. 227.

so verläuft wie die Verseifung in petrolätherischer Lösung, sowohl „kalt“ nach Henriques, wie bei fünf Minuten andauernder Erhitzung mit n/2-Kalilauge, so kann der Unterschied zwischen schwer und leicht verseifbaren Stoffen nicht mehr aufrecht erhalten werden. Die Verseifung der Fettkörper in homogener Lösung ist in der Wärme schon nach sehr kurzer Zeit beendet. Die von Henriques behauptete Angreifbarkeit ungesättigter Alkohole, wie sie in Fetten und Wachskerzen vorkommen können, durch Alkali ist, entgegen den Ausführungen des genannten Autors, durchaus noch nicht sicher erwiesen; namentlich auffällig sind in dieser Beziehung das Verhalten des Linalools bei der Verseifung am Rückflusskühler mit n/2-Lauge und bei der Verseifung nach Henriques. Bei Festsetzung einer einheitlichen Verseifungsmethode bringt Verf. folgendes Verfahren in Vorschlag: 1,5—2,5 g Substanz werden in einem Erlenmeyer-Kölbchen aus Jenenser Glas (Schott und Gen. Marke 100) in 30 cc Petroläther, gewöhnliche Fette in niedrig-, Wachsarten in höhersiedendem (bei 100° C.) gelöst, dazu 40 cc n/2-Kalilauge (wasserfreie) gegeben und 5 bis 10 Minuten am Rückflusskühler gekocht (Kühler eingeschliffen). Alsdann wird mit 50 cc neutralem absoluten Alkohol versetzt, event. wieder bis zur klaren Lösung erwärmt, dann unter Zusatz von 1 cc 0,1 %iger Phenolphthaleïnlösung mit n/2-Säure bis zum Farbenumschlag in gelb zurücktitrirt. Die Abmessung der Lauge erfolgt mit der Bürette; Ablesungen fünf Minuten nach dem Einlassen der Flüssigkeiten. Blinder Versuch unter genau gleichen Bedingungen.

Zur Bestimmung der unverseifbaren Stoffe in Fetten. Da es nach den bisher üblichen Methoden nicht gelingt, die gebildeten Seifen quantitativ von dem Unverveifbaren zu trennen, weil in Folge der Dissociation wässeriger Seifenlösungen sog. saure Seifen entstehen, so haben A. Schukow und P. Schestakow[1]) durch Vereinigung der Methode von Allen und Thomson mit derjenigen von Dembski und Morawski folgendes Verfahren ausgearbeitet:

5 g Fett werden in einer kleinen Glasschale mit 25 cc alkoholischer Natronlauge (8 g NaOH in 100 cc Alkohol) zur Trockne verdampft. Die erhaltene Seife wird in 50 cc Wasser gelöst, in einen Scheidetrichter gespült und nach dem Erkalten mit 50 cc Aether bis zur völligen Auflösung der erstarrten Seife geschüttelt. Zur besseren Abscheidung giebt man allmählich Alkohol hinzu, bis die Lösung klar wird, vermeidet aber jeden Ueberschuss an Alkohol. Die Aetherbehandlung wird dreimal wiederholt, die ätherischen Auszüge vereinigt und der Aether abdestillirt. Bei Gegenwart von Kalkseifen scheiden dieselben sich in der ätherischen Lösung ab und müssen vor der Destillation abfiltrirt werden. Der nach dem Entfernen des Aethers verbleibende Rückstand wird mit bis 80° siedendem Petroläther ausgeschüttelt, die Lösung durch ein Filter in ein tarirtes Kölbchen gegossen, der Petroläther verjagt und der Rückstand nach dem Trocknen gewogen.

Die so erhaltene Menge des Unverseifbaren beträgt bei Knochenfetten 0,4 bis 2%, bei Ochsen- und Hammeltalg 0,2 bis 0,5%.

Den unverseifbaren Theil in Leinöl und Firniss bestimmte in vielen Proben Bach[2]). Es enthielten davon kalt geschlagenes Leinöl 0,42%, warm geschlagenes 0,32—0,92%, extrahirtes Oel 0,61—0,90%, ein baltisches 8 Jahre altes Leinöl mit grünlichem Reflex 0,88%, Firniss gekocht 0,43—0,74%, kalt 0,95—1,71%, Standöl 1,0% Unter letzterem versteht man das ohne Zusatz von Trockenmitteln, lediglich durch fortgesetztes hohes Erhitzen bis zum Dickwerden des Oeles dargestellte Product, welches vorzugsweise zur Dar-

1) Chem. Ztg. 1898. Rep. 149.
2) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1898. S. 168.

stellung der Druckfarben für die Chromolithographie Anwendung findet. Ein Leinöl mit 0,45 % unverseifbarem Oel gab einen durch Kochen hergestellten Firniss mit 0,68 % Unverseifbarem. Der aus demselben Oele durch blosses Erhitzen mit 5 % harzsaurem Mangan auf 130° dargestellte Firniss enthielt aber 1,71 % Kohlenwasserstoff. Da zur Herstellung von Firniss nach dem Resinatverfahren nur 2—3 % der Harzverbindung angewendet werden, wird also der Gehalt an unverseifbarem Oele unter normalen Verhältnissen geringer sein.

Verbesserung der Jodabsorptionsmethode. An Stelle der v. Hübl-Waller'schen Jodlösung bedient sich J. J. A. Wijs[1]) zur Bestimmung der Jodzahl einer Chlor-Jodlösung, die man sich folgendermaassen darstellt:

13 g Jod werden in 1 l 95 %iger Essigsäure gelöst, der Titer dieser Lösung bestimmt und dann langsam salzsäurefreies Chlorgas eingeleitet, bis sich der Titer verdoppelt hat Die frisch bereitete Lösung zeigte einen Titer von 56,46 (cc $^1/_{10}$-Normal-Thiosulfatlösung auf 25 cc der Chlorjodlösung), der nach 4 × 24 Stunden auf 56,28 und nach weiteren 3 × 24 Stunden auf 56,27 zurückging, mithin genügend beständig ist. Wijs verfuhr bei der Jodzahlbestimmung vermittelst obiger Chlorjodlösung im Uebrigen nach den v. Hübl'schen Angaben, fügte jedoch bei der Titration weniger Kaliumjodid (10 cc einer 10 %igen Lösung) hinzu. Die Dauer der Absorption bei Oelen mit niederer Jodzahl soll binnen 3 bis 4, bei solchen mit höherer Jodzahl in etwa 10 Minuten beendet sein. Nach dem Wijs'schen Verfahren werden in der Regel etwas höhere Werthe gefunden, als wie sie die v. Hübl'sche Methode giebt. Um zu entscheiden, welche Werthe die richtigen sind, bestimmte Wijs die Jodzahl des Allylalkohols, dessen theoretische Zahl 435 ist (Jod = 126,5). Eine 2 Tage alte v. Hübl'sche Lösung lieferte bei 75 % Ueberschuss und 20stündigem Einwirken jedoch nur die Zahl 425, dahingegen die Jodchlorid-Essigsäurelösung bei gleichem Ueberschusse und 5 Minuten langer Einwirkung die Zahl 434; bei einer Einwirkungsdauer von 10 Minuten die Zahl 436,8.

Zur Bestimmung der Jodzahl wendet auch C. Aschmann[2]) eine Chlorjodlösung an, die Jahre lang haltbar ist und folgendermaassen dargestellt wird:

30 g Jodkalium werden in einer Filtrirflasche mit seitlich angesetztem Rohre in 100 cc Wasser gelöst. An das Rohr bringt man eine Glasröhre, um etwa entweichenden Chlor abzuleiten. Nun leitet man Chlor in die Lösung. Sobald sich das Jod ausgeschieden hat, schüttelt man öfters um, damit sich das Jod schneller löst. Ist dieses geschehen, dann leitet man noch etwa 2 Minuten Chlor ein und stellt 5—6 Stunden an einen kühlen Ort beiseite. Nach dieser Zeit hat sich gewöhnlich eine krystallinische Ausscheidung einer Verbindung von Jodsäure und jodsaurem Kalium gebildet; sollte dieses nicht der Fall sein, so befördert man die Ausscheidung durch Zusatz einiger Krystalle von jodsaurem Kalium. Die Flüssigkeit bringt man schliesslich in eine Literflasche, wäscht die Krystalle einige Male mit Wasser ab, füllt zur Marke auf und stellt so ein, dass 10 cc Chlorjodlösung 40 cc n/10 Thiosulfatlösung entsprechen. Zur Bestimmung der Jodzahl misst er 10 cc Oel bei 15° C. resp. 10 cc geschmolzenes Fett bei 50° C. ab, löst in 10 cc Chloroform und versetzt 1 cc dieser Lösung mit 20 cc Chlorjodlösung. Die Mischung lässt man 24 Stunden unter 6maligem Umschütteln in den ersten 6 Stunden stehen und titrirt dann wie üblich. — Oel und Fett werden mittelst Pipette abgemessen, die nicht ausgeblasen, sondern durch dreimaliges Aufsaugen der Chloroformlösung ausgespült wird. Zum Abmessen der Chloroformfettlösung dient eine 1 cc-Bürette, die in $^1/_{100}$ cc getheilt ist.

Verwendung von Benzol bei der Jodzahlbestimmung. Nachdem

1) Ber. d. d. chem. Ges. 1898. 750. 2) Chem. Ztg. 1898. 59.

bereits vor einiger Zeit von K. Farnsteiner ein Verfahren zur Trennung der ungesättigten Säuren der Fette von den gesättigten mit Hilfe von Benzol mitgetheilt worden war, hat derselbe neuerdings[1]) festgestellt, dass sich die erhaltene Lösung der flüssigen Fettsäuren in Benzol direct zur Bestimmung der Jodzahl verwenden lässt, ohne dass ein vorheriges Abdestilliren des Lösungsmittels erforderlich wäre. Ebenso erhält man auch bei Fetten dieselben Jodzahlen, gleichgültig ob man Benzol oder Chloroform als Lösungsmittel nimmt, vorausgesetzt, dass das benutzte Benzol absolut thiophenfrei ist. Die Bestimmung der Oelsäurejodzahl wird demnach wesentlich vereinfacht und verkürzt, wenn man nach folgendem Verfahren des Verf. arbeitet:

Aus einer etwa 1 g flüssige Fettsäuren enthaltenden Fettmenge, also bei Schmalz ungefähr 2 g, bei Oelen ungefähr 1,2 bis 1,5 g, stellt man in bekannter Weise die Bleisalze der Fettsäuren her, löst dieselben bei gelinder Wärme in 100 cc Benzol, lässt 10 bis 15 Minuten zur Einleitung einer grobkrystallinischen Fällung stehen, kühlt sodann zwei Stunden auf 8 bis 12° C. ab und filtrirt die Bleisalze, ohne nachzuwaschen, in einen Scheidetrichter. Durch Schütteln des Filtrates mit etwa 100 cc 10%iger Salzsäure bis zur Klärung der Benzolschicht werden die flüssigen Säuren in Freiheit gesetzt. Man wäscht nach dem Ablassen der Salzsäure zweimal mit je 100 cc Wasser und giesst die Benzollösung durch ein trockenes Filter ab. 25 cc des Filtrates werden in einem Jodirungskolben direct mit 25 bis 30 cc v. Hübl'scher Jodlösung versetzt und zurückgestellt, während man andere 25 cc zur Bestimmung des Gewichtes der gelösten flüssigen Fettsäuren der Destillation im Wasserstoffstrome unterzieht und den Rückstand wiegt.

An einer Reihe von Analysen zeigt Verf., dass sein Verfahren dieselben Resultate liefert wie das v. Raumersche und dabei den Vortheil einer erheblichen Zeitersparniss bietet. Nach seiner Methode soll es möglich sein, die Bestimmung der Jodzahl der flüssigen Fettsäuren in einem Tage bequem auszuführen. Allerdings darf dann auf die Jodirung nur ein 3stündiges Stehen gerechnet werden, eine Zeit, die Verf. zwar für ausreichend hält, die aber nach den Erfahrungen der meisten anderen Autoren doch wohl viel zu kurz sein dürfte.

Zur Erklärung der Hübl'schen Jodadditionsmethode, deren einzelne Phasen, wie Darstellung, Aufbewahren und Wirkung der Hübl'schen Jodlösung bekanntlich noch nicht in allen Stücken aufgeklärt sind, hat Wijs[2]) wesentlich beigetragen. Hiernach spielen sich in der Hübl'schen Lösung hauptsächlich folgende Processe ab:

Bei der Darstellung durch Mischen der alkoholischen Jodlösung mit der Quecksilberchloridlösung: $HgCl_2 + 4J = HgJ_2 + 2JCl$, $JCl + H_2O = HCl + HJO$. Beim Aufbewahren: $2HJO + C_2H_6O = 2J + H_2O + C_2H_4O$. Bei der Addition (an Oelsäure): $CO_2H . C_{17}H_{33} + HJO = CO_2H . C_{17}H_{33}J . OH$. $CO_2H . C_{17}H_{33}J . OH + HCl = CO_2H . C_{17}H_{33}JCl + H_2O$. Und bei einem Theile des Fettes: $CO_2H \; C_{17}H_{33}JCl = CO_2H . C_{17}H_{32}J + HCl$. Beim Aufbewahren oxydirt demnach die gebildete unterjodige Säure den Alkohol zu Aldehyd unter

---

1) Ztschr. f. Unters. der Nahr.- u. Genussm. 1898. 529.
2) Ztschr. f. angew. Chem. 1898. 13.

Bildung von freiem Jod, wodurch natürlich das Gleichgewicht der Lösung gestört wird.

Zur Bestimmung von Baumwollsamenöl im Olivenöl und anderen Oelen haben Tortelli und Ruggeri[1]) eine Methode ausgearbeitet, welche alle bisher gebräuchlichen Verfahren an Zuverlässigkeit und Bequemlichkeit übertreffen soll. Ausserdem haben die Verff. bewiesen, dass Olivenöle und alle anderen vegetabilischen Oele, welche nicht Baumwollsaatöl enthalten, die Fähigkeit nicht besitzen, salpetersaures Silber zu reduciren. Die Methode ist folgende:

Man giesst 5 g Oel in ein Kölbchen von 250 cc Inhalt, fügt 30 cc einer alkoholischen Kalilauge (60 g KOH in 100 cc Alkohol von 90%) hinzu, schliesst den Kolben mit einem Kork, durch den ein 70 cm langes Glasrohr geht, welches stumpfwinklig gebogen und am Ende ausgezogen ist, stellt ihn in ein Wasserbad und erhitzt. Nachdem die Verseifung stattgefunden hat, hebt man das Glas aus dem Wasserbade und giesst zuerst 2 oder 3 Tropfen Phenolphtalein zu, dann mittelst einer Pipette tropfenweise 10%ige Essigsäure bis zur Neutralisation. Hierauf verwandelt man die Kaliseife in Bleiseife, zu welchem Zwecke in der Orginalarbeit ein besonderes Verfahren angegeben wird Nachdem man die gut ausgewaschene und mittelst Fliesspapier getrocknete Bleiseife mit Hilfe von etwa 120 cc Aether in einen Kolben gespült hat, erhitzt man die Mischung etwa 20 Minuten lang am Rückflusskühler und erhält dadurch die Bleiseife der festen Fettsäuren in Form eines staubartigen Bodensatzes und darüberstehend eine klare, gelbe Aetherschicht. Man filtrirt den Aether ab, schüttelt ihn zweimal mit etwa 60 cc 10%iger Salzsäure, lässt absetzen und zieht die wässrige Schicht mit dem gebildeten Chlorblei ab, schüttelt nochmals mit schwach angesäuertem Wasser, filtrirt den Aether in ein Kölbchen, destillirt ihn ab und giebt das nun gewonnene Extract zu einer Mischung aus 10 cc Alkohol (90%) und 1 cc wässriger Silbernitratlösung (5%). Das meist hellgelbe, klare Gemisch wird dann im Wasserbade auf 70—80° erhitzt und bleibt unverändert bei Abwesenheit von Baumwollsamenöl. Ist jedoch Baumwollsamenöl vorhanden, wenn auch nur in kleinen Mengen, so nimmt die Flüssigkeit beim Erhitzen auf 70° schon nach $^1/_2$ Minute eine röthlichgelbe Färbung an, die rasch stärker wird und nach 1 oder 2 Minuten schon deutlich rothbraun erscheint. Mit dem Dunkelwerden der Flüssigkeit verliert sich auch die Klarheit und nach 4—5 Minuten ist erstere schon sehr dunkel und trübe, blauviolett, und wird nach und nach immer trüber.

Diese Methode haben die genannten Autoren derart modificirt[2]), dass mittelst einer einzelnen Operation ermittelt werden kann, *ob ein Olivenöl mit Baumwollsamen-, Sesam- oder Erdnussöl verfälscht ist*, selbst wenn diese Oele nur in sehr geringen Mengen zugegen sind. Es zeigte sich, dass in die von Tortelli und Ruggeri nach ihrer Methode erhaltenen fetten flüssigen Säuren nicht nur die ganze besondere Substanz, welche Silbernitrat zu reduciren vermag, sondern auch die ganze dem Sesamöl eigenthümliche Substanz, die Salzsäure in Gegenwart von Zucker oder Furfurol färbt, übergeht, während die Substanzen des Olivenöles, welche die Sesamreaction simuliren, nicht übergehen. Weiter wurde gefunden, dass die bei der Untersuchung zurückbleibenden festen Fettsäuren die ganzen Fettsäuren $C_nH_{2n}O_2$ enthalten, welche sich im Arachisöl der Mischung befanden. Hinsichtlich der Einzel-

---

1) Ztschr. f. angew. Chem. 1898. 20. 2) Chem. Ztg. 1898. 600.

heiten der auf diesen Thatsachen beruhenden Methode sei auf das Original verwiesen.

Zum Nachweis des Baumwollsamenöles in Oelgemischen. Selbst in der geringen Menge von 1 % im Gemische mit Olivenöl erkennt man nach A. Cavalli[1]) das Baumwollsamenöl in folgender Weise:

5 cc des zu untersuchenden Oeles werden in einem Reagensglase mit 5 cc einer sauren Resorcinlösung (2 g Resorcin, 20 cc Wasser, 15 cc conc. Schwefelsäure) kräftig durchgeschüttelt und auf 50 ° C. erwärmt. Nach einiger Zeit wird reines Olivenöl völlig entfärbt und nimmt erst nach 15 Minuten eine graue Färbung an. Baumwollsamenöl hingegen wird sofort rosaroth, dann grünlich und nach 15 Minuten schön blau, während die untere wässerige Schicht eine rosarothe Färbung annimmt. Gemische beider Oele zeigen eine, je nach dem Gehalte an Baumwollsamenöl, mehr oder weniger violette Farbe.

Zum Nachweis von Arachisöl im Olivenöl; von M. Vierth[2]).

Zur Bestimmung von Arachisöl in Oelgemischen verfährt Ferd. Jean[3]) folgendermaassen:

10 g des zu untersuchenden Oeles werden in einem Gefässe aus emaillirtem Eisenblech von 250 cc Inhalt auf 110° erhitzt; dazu giebt man auf einmal ein Gemisch aus 3 g reinem Stangenkali, gelöst in 3—4 cc warmem Wasser und 5 cc Alkohol 36°. Man rührt das Ganze mit einem Metallspatel gut um und lässt auf dem Feuer, bis die Seife trocken ist. Nach dem Abkühlen bringt man die Seife in eine conische Flasche von 200 cc Inhalt und setzt 100 cc 36° Alkohol, der bei 11—12° mit arachinsaurem Kali gesättigt ist, hinzu. Nun wird bis zur vollständigen Lösung am Rückflusskühler erhitzt, dann lässt man erkalten und 12 Stunden bei 15° stehen. Man filtrirt darauf durch ein Faltenfilter, trocknet den gesammelten Niederschlag durch Drücken zwischen Fliesspapier und bringt ihn wieder in den Kolben. Man setzt von neuem 100 cc 36° Alkohol, der bei 12° mit arachinsaurem Kali gesättigt ist, hinzu und erhitzt einige Minuten am Rückflusskühler auf dem Wasserbade bis zur Lösung des Niederschlages. Nach dem Abkühlen lässt man 12 Stunden bei 15° stehen und filtrirt durch ein Faltenfilter. Das Filter wird zwischen doppeltem Fliesspapier getrocknet, der Niederschlag von arachinsaurem Kali abgehoben und in die conische Flasche mit ca. 50 cc siedendem, mit Salzsäure versetztem Wasser gebracht. Man erhitzt nun zum Sieden, um die Arachinsäure in Freiheit zu setzen. Das Ganze bringt man dann in einen Scheidetrichter, fügt ca. 10 cc Petroläther hinzu unter Ausspülen des Kolbens mit etwas Petroläther und schüttelt. Nachdem sich der Aether abgeschieden hat, lässt man die saure Flüssigkeit ab, wäscht mit lauwarmem Wasser aus und bringt die Petrolätherlösung, sowie die zum Nachspülen des Scheidetrichters benutzte kleine Menge Petroläther in ein tarirtes Becherglas. Man verdampft den Petroläther, trocknet bei 100° und wägt die Arachinsäure. Da das essbare Arachisöl im Mittel 4,55 % Arachinsäure enthält, ist es leicht, aus dem gefundenen Gewicht die Menge des in einem Oelgemische enthaltenen Arachisöles zu berechnen. Der Schmelzpunkt der so abgeschiedenen Arachinsäure muss wenigstens 72° sein, während der anfängliche Schmelzpunkt etwa 71° beträgt.

Ueber Gewinnung und Krystallformen von Cholesterin und Phytosterin aus Fetten. Auf Grund zahlreicher Versuche schlägt A. Boemer[4]) für die Gewinnung von Cholesterin und Phytosterin

---

1) Ztschr. f. Unters. der Nahr.- u. Genussm. 1898. 119. 2) Pharm. Ztg. 1898. No. 103. 3) Le Corps. gras. 1898. S. 353. D. Chem. Rep. 1898. S. 179. 4) Ztschr. f. Unters. der Nahr.- u. Genussm. 1898. 21.

zum Nachweise von Pflanzenfetten in Thierfetten folgendes Verfahren vor: 50 g Fett werden in einem Erlenmeyer-Kolben von etwa 1 l Inhalt auf dem Wasserbade geschmolzen und mit 100 cc alkoholischer Kalilauge (200 g KOH + 1 l Alkohol von 70 Vol.-Proc.) auf dem kochenden Wasserbade am Rückflusskühler verseift, wobei man anfangs häufig und kräftig umschüttelt, bis der Kolbeninhalt beim Schütteln klar geworden ist, und dann noch 1/2—1 Stunde unter zeitweiligem Umschütteln die Seife auf dem Wasserbade erwärmt. Darauf giebt man die Seifenlösung noch warm in einen Schütteltrichter von etwa 1—1 1/2 l Inhalt und spült die im Kolben verbliebenen Seifenreste mit 200 cc Wasser in den Schütteltrichter. Nach hinreichendem Abkühlen setzt man 500 cc Aether hinzu und schüttelt den Inhalt etwa 1/2—1 Minute unter mehrmaligem Oeffnen des Hahnes kräftig durch. Nachdem die Mischung 2—3 Minuten der Ruhe überlassen ist, hat sich die Aetherlösung klar abgesetzt. Man trennt sie in der üblichen Weise von der Seife, filtrirt wenn nöthig und destillirt den Aether nach Zusatz von 1—2 Bimsteinstückchen ab. Die Seife wird noch 2 oder 3 mal mit 200—250 cc Aether ausgeschüttelt, die Aetherlösung zum Destillationsrückstand gegeben und abdestillirt. Die im Kolben in der Regel zurückbleibenden geringen Alkoholmengen werden durch Eintauchen in warmes Wasser und Einblasen von Luft entfernt, worauf man nochmals mit 10 cc obiger Kalilauge etwa 5—10 Minuten am Rückflusskühler verseift. Den Inhalt bringt man in einen kleinen Scheidetrichter, spült mit 20 cc Wasser nach und schüttelt mit 80—100 cc Aether etwa 1/2—1 Minute kräftig durch. Nach etwa 2—3 Minuten lässt man die wässerig-alkoholische Schicht abfliessen und wäscht die Aetherlösung 3 mal mit 5—10 cc Wasser, filtrirt und lässt den Aether verdunsten. Man erhält so nach dem Trocknen im Wasserbade einen festen, bei thierischen Fetten schön strahlig krystallinischen Rückstand von Cholesterin bezw. Phytosterin, aus dem diese Körper durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol rein dargestellt werden. Zu diesem Zwecke wird der Rückstand mit Alkohol erwärmt. Reines Cholesterin scheidet sich aus der Lösung in dünnen, grossen, stark seidenglänzenden rhombischen Tafeln aus. Reines Phytosterin erscheint bei langsamer Krystallisation in bis 1 cm langen Nadeln, aus concentrirten Lösungen in äusserst feinen Nädelchen. Bei öfterem Umkrystallisiren erhält man aber auch breite sechsseitige Tafeln. Aus Mischungen beider Körper krystallisiren die beiden nicht etwa getrennt, sondern es bilden sich nur einerlei Krystalle. Wenn beide Körper in gleichen Mengen vorhanden sind oder Phytosterin vorherrscht, dann entstehen Krystalle von der gleichen oder doch so gut wie gleichen Form wie Phytosterin. Herrscht Cholesterin bedeutend vor, dann entstehen weder die Krystalle des Phytosterins noch die des Cholesterins, sondern bei langsamer Krystallisation grosse dünne Tafeln, die am Rande mit feinen runden Nädelchen besetzt sind. Aus Mischungen von 1 Theil Phytosterin auf 50 Theile Cholesterin

entstanden Krystalle, die von denen des Cholesterins nicht zu unterscheiden waren.

Auch *über die Schmelzpunkte von Cholesterin und Phytosterin aus Fetten* berichtete A. Boemer[1]). Bei seinen Untersuchungen fand er, dass die Fette thierischen Ursprungs (Schweinefett, Rindstalg, Hammeltalg, Leberthran, Eieröl) einschliesslich des Butterfettes Cholesterin vom Schmelzpunkte 146—148° enthalten und zwar wesentlich mehr, als man bisher annahm. Die Pflanzenfette, soweit sie aus den Samen gewonnen werden, enthalten grösstentheils beträchtliche Mengen Phytosterin, doch schwankt der Schmelzpunkt desselben nicht nur bei den verschiedenen Pflanzenfetten nicht unbedeutend, sondern auch bei verschiedenen Proben ein und desselben Oeles findet man je nach dem erlangten Reinheitsgrade unter Umständen etwas verschiedene Schmelzpunkte. Auch die aus dem Fruchtfleische gewonnenen Pflanzenfette Palmöl und Olivenöl enthalten beträchtliche Mengen Phytosterin; es ist überhaupt das Phytosterin kein specifischer Bestandtheil des Samens, sondern es findet sich in allen Pflanzentheilen. Der Schmelzpunkt der Gemische von reinem Cholesterin und Phytosterin entspricht ganz annähernd dem aus dem Mengenverhältnisse und dem Schmelzpunkte der Componenten berechneten Schmelzpunkte. Er liegt bei einem Gemische aus 3 Theilen Phytosterin und 1 Theil Cholesterin etwas niedriger, bei einem Gemische aus 1 Theil Phytosterin und 3 Theilen Cholesterin etwas höher als der berechnete. Eine Entmischung der Cholesterin und Phytosterin-Gemische findet beim öfteren Umkrystallisiren nicht statt. Durch die Schmelzpunktbestimmung kann eine Mischung von viel Cholesterin und wenig Phytosterin, die sich nach der Krystallform noch deutlich als phytosterinhaltig erweist, nicht mehr als solche erkannt werden. Aus Vorstehendem und seinen früheren Untersuchungen schliesst B., dass es bei der Schwierigkeit der Reindarstellung des Phytosterins aus Pflanzenfetten und den Schwankungen in den Schmelzpunkten des Phytosterins verschiedener Oele unter den meisten Verhältnissen — d. h. wenn nicht ganz enorme Zusätze gemacht worden sind — nicht möglich ist, mit Hilfe der „Phytosterinprobe“ thierische Oele in pflanzlichen nachzuweisen. Es gelingt dagegen, mit Hilfe dieser Probe selbst verhältnissmässig kleine Mengen von Pflanzenölen in thierischen Fetten mit einer Sicherheit und Leichtigkeit nachzuweisen, wie sie allen anderen Methoden für den Nachweis von Pflanzenfetten in Thierfetten abgehen. Die Cholesterinprobe ist daher namentlich für folgende Untersuchungen geeignet: A. Für den Nachweis von Pflanzenölen in Leberthran. B. Für den Nachweis von Baumwollsamenöl im Schweinefett, indem sich noch 1—2 % Baumwollsamenöl mit Sicherheit nachweisen lassen, sowie überhaupt zum Nachweise von pflanzlichen Fetten aller Art in thierischen Fetten. C. Da heute, ganz abgesehen von dem gesetzlich vorgeschriebenen

1) Ztschr. f, Unters. der Nahr.- u. Genussmittel 1898. S. 81.

Gehalte an Sesamöl, wohl nur noch vereinzelt Margarine ohne Zusatz von Pflanzenölen in grösseren Mengen hergestellt zu werden pflegt, so gelingt es mit Hilfe der Phytosterinprobe unter Umständen auch, mit Sicherheit Margarine in der Butter nachzuweisen, wenn die Reichert-Meisslsche Methode versagt oder unsichere Resultate liefert.

Nachweis von Baumwollsamenöl im Schweinefett mittelst der Phytosterinprobe. Die Unannehmlichkeiten des Arbeitens mit grossen Aethermengen bei der Gewinnung von Krystallen des Cholesterins und Phytosterins aus Fetten nach Bömer lassen sich umgehen, wenn man nur 10 g Fett zur Bestimmung der Krystallform anwendet. Diese Menge reicht nach Bömer[1]) hierzu vollkommen aus. Man braucht dann nur 20 g Kalilauge, 40 Wasser, 100 bezw. bei der zweiten und dritten Ausschüttelung 50 cc Aether. Der Hauptwerth ist beim Nachweis des Phytosterins auf die Krystallform, nicht auf den Schmelzpunkt zu legen, da letzterer bei geringen Zusätzen doch nicht mehr das Vorhandensein von Phytosterin erkennen lässt. Eine zweite Verseifung des Roh-Cholesterins ist dann auch nicht erforderlich, weil selbst die Gegenwart nicht unbedeutender Mengen unverseiften Fettes auf die Krystallform des Cholesterins und Phytosterins ohne Einfluss ist. Unter günstigen Bedingungen liessen sich noch 1—2 %, im übrigen 3—4 % Baumwollsamenöl im Schweinefett nachweisen. Die Methode ist auch brauchbar bei stark ranzigen oder verdorbenen Fetten und bei sogenanntem Bratenschmalz. Wenn sich die gemachten Beobachtungen bestätigen, dann übertrifft diese Methode alle anderen an Empfindlichkeit und allgemeiner Verwendbarkeit. Die Farbenreactionen von Bechi, Labiche, Hirschsohn, Wellmanns, Gantter, Perkins sind bekanntlich nur mit sehr grosser Vorsicht aufzunehmen. Die oberen Grenzen für die Jodzahlen (64 und 66) können an sich auch keinen Anhalt für die Beanstandung eines Schweinefettes geben. Weit eher bietet die Bestimmung der Jodzahl der flüssigen Fettsäuren, falls sie bei Schweinefetten in nicht zu grossen Grenzen schwankt, einen Anhaltspunkt für die Beurtheilung, jedoch verursacht die Bestimmung derselben nicht geringe Schwierigkeiten. Wie B. zeigt, schwankt aber auch die Jodzahl der flüssigen Fettsäuren innerhalb verhältnissmässig weiter Grenzen.

Die Gewinnung des Cholesterins und Phytosterins aus Thier- und Pflanzenfetten. Um die Anwendung allzugrosser Aethermengen zu vermeiden, empfiehlt E. v. Raumer[2]) folgendes Verfahren:

50 g Fett werden in einen Glaskolben mit 100 cc Meissl'scher Kalilauge verseift, die Seifenlösung sofort nach der Verseifung in eine grosse Porzellanschale gegossen und der Kolben noch 3 mal mit je 10 cc Alkohol nachgeschwenkt. Die Seife wurde in der Schale auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und mittelst Nickelspatels und Pistills zu einer staubförmigen

1) Ztschr. f. Unters. der Nahr.- u. Genussm. 1898. S. 532.
2) Ztschr. f. ang. Chem. 1898. 555.

Masse zerrieben. Hierauf wird die trockne, noch warme Seife in einen geräumigen Extractionsapparat gefüllt, welcher am unteren Ende mit einem entfetteten Wattebausch geschlossen ist. Auf die Oberfläche der eingefüllten Seife kommt ebenfalls ein Wattebausch und darauf wird mit Aether am Rückflusskühler die Seife extrahirt. Es genügen hierzu 50—75 cc Aether. Nach dem Verjagen des Aethers wird der Rückstand mit 10 cc Köttstorferlauge aufs Neue verseift, in einem kleinen Schälchen mit Sand zur Trockne verdampft und der Rückstand im Soxhletapparat wiederum 2 Stunden extrahirt. Bei sorgfältigem Arbeiten können die nochmalige Verseifung und die nochmalige Extraction wegfallen. Die aus Alkohol umkrystallisirten Rohproducte gaben tadellos reine Präparate der Krystallformen sowohl wie die Schmelzpunkte mit dem bisher gefundenen Zahlen übereinstimmten. Nur für die aus Sesamöl gewonnenen Phytosterine wurden Abweichungen beobachtet, welche Verf. aufzuklären verspricht.

Zur Vorprüfung des Schweinefettes empfiehlt B. Kohlmann [1]) die Maumenésche Reaction und die Wulstprobe. Letztere ist sowohl mit dem Fette selbst als auch mit dem in Aether löslichen Theile des Fettes anzustellen. Amerikanisches Schweinefett wulstet, Kunstfett aber nicht.

Ueber die *Veränderungen, welche Schweinefett und Talg vor dem Ausschmelzen erleiden können,* sagt E. Dietrich:

„Bei den Studien über Ranzigwerden der thierischen Fette ist bis jetzt ausser Acht gelassen worden, dass die tiefgehendsten Veränderungen vor dem Ausschmelzen eintreten. Wenn das Fett aus einem Thier, ob Rind, Schaf oder Schwein, entnommen ist, so muss es in einem kühlen Raum breit gelegt und auf diese Weise abgekühlt werden. Geschieht dies nicht oder bleibt es gar in dicker Schicht liegen, so tritt Selbsterhitzung ein, die eine Farbenveränderung und damit die Entwickelung von Verwesungsgerüchen im Gefolge hat. Schmilzt man solch' veränderte Rohfette jetzt erst aus, so zeigen die Schmelzproducte insofern ein von normalen Fetten abweichendes Verhalten, als sie, abgesehen von Geruch und Farbe, eine veränderte Consistenz zeigen und sich in einen flüssigen und festeren, meist körnigen Theil trennen. Die zum Studium dieser Frage unternommenen Versuche ergaben, dass 1. die Reichert-Meissl'sche Zahl, trotz der durch den Geruch wahrnehmbaren Veränderungen keine Anhaltspunkte bietet; 2. dass die Wulstprobe nach Soltsien mit dem längeren Liegen versagt und ihre Characteristik verliert (durch Photogramme wurde das Aussehen der betreffenden Proben und dass nach langem Liegen des Rohfettes die Wulstung überhaupt nicht mehr eintritt, vor Augen geführt); 3. dass sich eine verhältnissmässig nur geringe Abspaltung von Fettsäure — bei Speckfett etwas mehr als bei Schmerfett — bemerklich macht; 4. dass demnach die Refractometerzahlen normal bleiben und 5. dass der stinkende Geruch das nennenswertheste Ergebniss des längeren Liegens vor dem Ausschmelzen ist. Im Allgemeinen ist zu bemerken, dass sich die Utescher'sche Erstarrungsprobe im weiten Probirglas als nicht zuverlässig erwiesen hat, und dass die Soltsien'sche Wulstprobe für bestimmte Fälle weitaus den Vorzug verdient. Warum die Wulstprobe mit zunehmender Ranzigkeit um so mehr versagt, ist noch nicht aufgeklärt. Als neue Anforderung für Schweinefett verlangt K. Dieterich, dass es völlig aschefrei sei.

Jodzahl von Schweinefett. A. Fernau [2]) schmolz aus Speck und Bauchfilz selbst das Fett aus und fand in Speckfett die Jodzahlen 77, 74, 64, 69, 70 und 67, in Filzfett entsprechend die Zahlen 66, 65, 57, 52, 55 und 57.

1) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1898. S. 102.
2) Ztschr. f. Nahrungsm., Hygiene, Warenk. 1898. S. 69.

Ueber die Beurtheilung des amerikanischen Schmalzes. In einem Vortrage hat F. Voigtländer[1]) seine Auffassung über den derzeitigen Stand der Beurtheilung des amerikanischen Schweineschmalzes ausgesprochen. Nach seiner Ansicht ist das noch vielfach in Chemikerkreisen herrschende Misstrauen gegen die amerikanischen Producte zur Zeit nicht mehr berechtigt, weil es auf einer ungenügenden Kenntniss der ganz verschiedenen Eigenschaften des amerikanischen und des deutschen Schmalzes beruhe, und weil sich mit fortschreitender Erkenntniss die Unzulänglichkeit der gebräuchlichen analytischen Methoden herausgestellt habe. Schon bezüglich der Consistenz zeigen die beiden Producte auffallende Unterschiede. Das amerikanische Schmalz ist weicher und öliger, in Folge seines grösseren Gehaltes an Schmalzöl, welcher 60 % beträgt, gegen 50 % im deutschen Fette. Dadurch wird neben seinem niedrigeren Schmelzpunkte auch verursacht, dass es nicht wie das deutsche wulstig erstarrt, und dass es leichter sein Schmalzöl abscheidet, wodurch leicht der Verdacht einer Verfälschung mit Pflanzenöl hervorgerufen werden kann. Dazu kommt noch die höhere Jodzahl des amerikanischen Fettes als Folge des grösseren Gehaltes an Schmalzöl. Als Ursache dieser völlig abweichenden Eigenschaften betrachtet Verf. neben der Verwendung anderer Schweinerassen, sogenannte Fettschweinerassen, besonders die total andere Fütterungsweise, bei welcher Mais die Hauptrolle spielt. Auch die abweichende Art der Schmalzbereitung in Nordamerika wird als weiterer Grund dieser Unterschiede angeführt. Während man nämlich früher allgemein annahm, dass das ganze Schwein auf Fett verarbeitet werde, und dass somit ein dem deutschen Schmalz ähnliches Gemisch entstehe, soll neuerdings nur das innere Fettgewebe neben Speckabfällen Verwendung finden. Aus diesen Gründen führen die jetzt gebräuchlichen analytischen Methoden, weil meist an inländischen Producten erprobt, bei der Beurtheilung amerikanischer Erzeugnisse oft zu Trugschlüssen. Besonders gilt dies von der Jodzahl, die für Fette amerikanischen Ursprungs weit höher zu setzen ist, als bisher angenommen wurde. Nach Ansicht des Verf. sind Zahlen von 66 und 67 noch zuzulassen, wenn die weitere Untersuchung kein verdächtiges Moment ergiebt. Nicht günstiger lautet das Urtheil über die Oelsäurejodzahl, nach welcher sich oft Gemische mit 50 % Cottonöl dem Nachweise entziehen, sowie über specifisches Gewicht, Schmelzpunkt, Refractometerzahl und Farbenreactionen. Bezüglich der neuerdings von Bömer empfohlenen Phytosterinprobe räth Verf., zunächst einmal abzuwarten, ob nicht vielleicht in reinen amerikanischen Schmalzen auch Phytosterin aufgefunden wird. Hingegen sollen die Fachleute des Grossbetriebes und Handels mit einer den Chemikern wenig bekannten Erstarrungsprobe oft werthvolle Aufschlüsse erhalten. Schmilzt man nämlich in einer kleinen Blechschachtel

1) Ztschr. f. angew. Chem. 1898. 857.

von 8 cm Durchmesser und 2 cm Höhe 30 g Schmalz und lässt nach dem Erkalten bei kühler Zimmertemperatur 12 bis 24 Stunden stehen, so zeigt reines Schmalz beim Streichen mit dem Messer sehr blanke, feinkörnige Schnittflächen mit einem atlasseidenen Glanz, während Schmalz mit einem Zusatz von Pflanzenölen und Talg oder von Talg allein viel rauher und stumpfer aussieht. Neben der mangelhaften Kenntniss des reinen amerikanischen Schmalzes macht sich als neues Hinderniss einer treffenden Beurtheilung der Umstand geltend, dass die Fabrikanten immer besser lernen, dem Cottonöl seine charakteristischen Reactionen zu nehmen. Beim Erhitzen im Kohlensäurestrom, beim Behandeln mit Natronlauge, Salzsäure oder Eau de Javelle verliert das Oel seine Einwirkung auf alle Reagentien. Wenn somit auch die chemische Analyse geschickteren Fälschungen kaum beizukommen vermag, so soll nach Erkundigungen, welche Verfasser von kaufmännischen Sachverständigen einzog, die Menge des von Nordamerika auf den Markt gebrachten gefälschten oder minderwerthigen Schmalzes in letzter Zeit erheblich geringer geworden sein. Vielmehr soll ein grosser Theil der in Deutschland verkauften Kunstspeisefette und Mischschmalze im deutschen Zollgebiete selbst hergestellt worden sein, wenngleich auch hier diese Fabrikation in Folge des erhöhten Oelzolles und des Declarationszwanges für Kunstspeisefett starke Einbusse erlitten hat. Diese Besserung der Verhältnisse ist neben der chemischen Controle vor allem der reellen Concurrenz und den erhöhten Ansprüchen der Consumenten zu verdanken. Zum Schluss räth Verf., einstweilen überhaupt von der Festlegung von Grenzwerthen für die Jodzahl abzusehen und die Beurtheilung mehr von der Gesammtanalyse (Bevorzugung des Nachweises von Talg) abhängig zu machen, da nach seiner Auffassung eine derartige Festlegung immer etwas Gefährliches habe, und zwar bequem sei für den ungeübten Sachverständigen, aber meist ohne Nutzen für die Verbesserung der Qualität auf dem Nahrungsmittelmarkte, da hierdurch gerade der unreelle Fabrikant in den Stand gesetzt wird, analysenfeste aber gefälschte Waaren straflos an den Mann zu bringen.

Die Untersuchungen über die *Veränderungen des Talges beim längeren Liegen vor dem Ausschmelzen* ergaben Folgendes: 1. der Geruch ist weniger stinkend als bei Schweinefetten; 2. die Abspaltung von Fettsäuren hält mit dem Liegenlassen des Rohtalges Schritt und erreichte 34,425 % freie Fettsäuren; deshalb sinkt entsprechend dem längeren Liegenlassen die Refractometerzahl; 3. die Reichert-Meissl'sche Probe liefert keinen Anhaltspunkt; 4. die Jodzahlen des frischen Talges sind etwas höher (43,39 bis 44,78) als bisher angenommen wurde[1]).

Ueber portugiesisches Olivenöl. Nachdem bereits Burcker und Domergue darauf hingewiesen hatten, dass die algerischen und tunesischen Olivenöle bei der Reaction von Baudouin eine Rothfärbung geben und sonach in den Verdacht einer Verfälschung

1) Helfenberger Annalen 1897.

mit Sesamöl kommen können, und nachdem Canconeri dieselbe Thatsache für italienische Oele constatirte, hat neuerdings Ferreira da Silva [1]) gefunden, dass auch die portugiesischen Olivenöle der Provinz Douro dieselbe Reaction geben. Er schreibt das Eintreten der Rothfärbung einem Bestandtheile des wässerigen Fruchtsaftes zu, der sich beim Auspressen des Fruchtfleisches dem Oele beimischt. Um diese Fehlerquelle zu vermeiden, kann man die Baudouin'sche Reaction mit den Fettsäuren anstellen, da diese nur bei Sesamöl, aber bei keinem dieser Olivenöle eintritt, doch hält er es für zweckmässiger, an Stelle des Baudouin'schen Reagens die Mischung von Toscher (Salzsäure und Pyrogallol) zu verwenden, welche mit Sesamöl eine purpurrothe Färbung giebt, ohne die gelbe Farbe des reinen Olivenöles zu verändern.

Beitrag zur Kenntniss des Olivenkernöles; von O. Klein [2]). Zu den bisher weniger studirten Oelproducten gehört zweifellos das Kernöl der Oliven. Nach Benedikt u. a. soll sich dasselbe vom Olivenöl durch seine dunkelgrünbraune Farbe und leichte Löslichkeit in Alkohol und Eisessig unterscheiden. Es soll einen scharfen bitteren Geschmack haben und dem Olivenöl beigemischt dieses rasch verderben. Man vermeidet deshalb in allen olivenbauenden Ländern, beim Mahlen der Früchte die Kerne zu zermalmen. Zu diesem Zwecke werden die frischen Oliven in Kollermühlen ähnlichen Einrichtungen, welche mit zwei oder drei vertikalen Steinen arbeiten, zerkleinert, die mit einer Stellvorrichtung versehen sind, um das Zermalmen der Kerne verhüten zu können. Das Mahlgut wird in linsenförmige Säcke aus Spartgras gefüllt, diese werden übereinander gestapelt und dem Druck einer technisch mehr oder minder vollkommenen Presse ausgesetzt. Nachdem die Masse erschöpft ist, wirft man sie zur Seite und giebt sich nicht einmal die Mühe, sie festzutreten. Es ist natürlich, dass die feuchten, lockeren Massen einer starken Oxydation unterliegen. Schon nach zwei bis drei Wochen enthält das aus ihnen gewonnene Fett 50 bis 60 % freie Säuren. Sobald die frischen Oliven und dann die gewöhnlich in Salz conservirten aufgearbeitet sind, wendet man sich wieder den Bagassen zu. Sie werden nochmals gemahlen und unter Zusatz von heissem Wasser gepresst oder an Extractionsanstalten verkauft. Die aus den Bagassen auf die Weise gewonnenen Producte entsprechen den von Benedikt u. A. gegebenen Schilderungen von den Olivenkernölen. Sie enthalten viel freie Säuren und sind durch Chlorophyll und humusähnliche Stoffe tief dunkel gefärbt. Die Analyse eines derartigen Productes ergab: Spec. Gew. 0,9277, Jodzahl 71,57, Verseifungszahl 190,5, freie Säure 71,12 %. In den Bagassen sind etwa 12—15 % Oel enthalten, von diesen ist aber nur etwa 16 bis 20 % Oel, welches die Kerne liefern. 100 g Früchte geben etwa 1,2 % Kernöl. Um sich echtes Kernöl herzustellen, hat Verf. 45 kg Oliven (Varietät „azeitona gallega“) entsteinen lassen, befreite die Kerne vom Endokarp und erhielt 1283 g Kerne, welche 96 g Oel bei kalter Pressung und 50 g bei nachfolgender warmer ergaben. Das durch kalte Pressung gewonnene Oel war von goldgelber Farbe, die aber weniger intensiv als die des Olivenöls war. Das durch warme Pressung erhaltene Product hatte einen Stich ins Grünliche, während ein durch Extraction der Bagasse mit Aether erhaltenes Oel dunkelgrün war. Die Rückstände waren 5 Tage zum Trocknen ausgebreitet worden; die kurze Zeit hatte genügt, um das Oel derart zu zersetzen, dass es schon 30,41 % freier Säure enthielt. Der Geschmack des durch Pressung gewonnenen Oeles war angenehm süsslich, es fehlte ihm aber der Geschmack nach frischen Oliven. Die Zahlen, welche bei der Untersuchung des warm und kalt gepressten Oeles gefunden wurden, weichen nur wenig von einander ab,

1) Rép. de Pharm. 1898. 61.
2) Ztschr. f. angew. Chem. 1898, S. 847.

durchschnittlich wurden gefunden: Spec. Gew. 0,9184 bis 0,9191, Jodzahl 86,99 bis 87,78, Verseifungszahl 182,3 bis 183,8, freie Säuren 1,00 bis 1,78 %, Reichert-Meissl'sche Zahl für 10 g Oel 3,2 bis 4,7, Brechungsexponent bei 25° 1,4682 bis 1,4688. Das spec. Gewicht ist etwas höher als das des Olivenöles, ebenso die Jodzahl, die Menge der freien Säuren und der Brechungsexponent. Die Verseifungszahl liegt etwas unter der mittleren Grenze der für die Olivenöle gültigen Zahlen. Ferner wurde festgestellt, dass das Kernöl in Alkohol nicht löslicher ist, als das Olivenöl. Der Glaube, dass durch eine Beimischung von Kernöl Olivenöl leicht verdirbt, ist, wie Klein durch Versuche zeigt, irrig. Auch das Kernöl an sich ist dem Verderben nicht mehr ausgesetzt als das Olivenöl. Man kann also die Oliven mit den Kernen vermahlen. Versuche, die Zusammensetzung des Kernöles zu erforschen, zeigten, dass es aus denselben Bestandtheilen wie das Olivenöl besteht, nur fehlte die Arachinsäure und war verhältnissmässig mehr Olein vorhanden.

Kürbiskernöl, welches in Oesterreich und Ungarn vielfach als Speiseöl verwandt wird, untersuchte Heinrich Poda[1]). Nach ihm könnte man folgende Zahlen als Grenzwerthe aufstellen: Spec. Gew. 0,923 bis 0,925, Jodzahl (H) 122,76 bis 130,68, Verseifungszahl 188,36 bis 190,17, Refractometerzahl bei 25 ° C. 70,0 bis 72,5 Schmelzpunkt der Fettsäuren: Anfang 26,5 bis 28,5. Ende 28,4—29,8. Die Bechi'sche und die Baudouin'sche Reaction giebt das Oel nicht.

Garantirt reine Rinderklauenöle untersuchten J. H. Coste und E. J. Parry[2]). Sie erhielten folgende Zahlen: Spec. Gew. bei 15° C. 0,9613 bis 0,9174, Jod-Absorption 65 bis 72 %. KOH zur Verseifung 18,9 bis 19,7, unlösliche Fettsäuren 95,3 bis 95,5 %, freie Säuren 0 bis Spuren. Maumené-Reaction 51 bis 58° C., Viskosität nach Redwood bei 140° F. 70 bis 74 Sekunden. Die Fettsäuren hatten ein spec. Gew. von 0,874 bis 0,880, Jod-Absorption 68,4 bis 75,8 %, mittleres Molekulargewicht 292 bis 279, Schmp. 28,5 bis 30° C.

Beiträge zur technischen Analyse der Knochenfette brachten A. Shukoff und P. Schestakoff[3]). Sie arbeiteten nach folgendem Gang.

I. Veraschung von 10 g Fett.

Aschehaltig (Knochenfett).	Aschefrei (Talg).
a) Directe Bestimmung von reinem Fett und Beimengungen. Wasser aus der Differenz.	a) Bestimmung von Wasser durch Trocknen bei 100—120° C.
b) Calciumgehalt der Asche durch Titration (Kalkseife).	b) Bestimmung von Beimengungen durch Auflösen in Petroläther (bis 85° siedend).

II. Bestimmung des Unverseifbaren. III. Erstarrungspunkt der Fettsäuren (Titer) nach der ursprünglichen Vorschrift von Dalican. Zur Bestimmung des reinen Fettes mischen sie 10 g Fett mit 3—5 Tropfen starker Salzsäure und erwärmen gelinde ungefähr eine Stunde bei öfterem Umschütteln auf dem Wasserbade. Alsdann wird die Mischung mit 40 cc leichtem Petroläther versetzt und geschüttelt, bis das ganze Fett gelöst ist und nur der Säuretropfen am Boden bleibt. Nun wird durch ein gewogenes

1) Ztschr. f. Unters. der Nahr.- u. Genussm. 1898. S. 625.
2) Durch Chem.-Ztg. 1898. S. 61.
3) Chem. Revue der Fett- u. Harzindustrie 1898. S. 5.

Filter in ein zweites Kölbchen gegeben und 2—3 mal nachgewaschen. Man destillirt dann die Hauptmenge des Aethers ab und trocknet den Rückstand unter Durchblasen eines Stromes von Kohlensäure bei 100—110° C. Den im ersten Kölbchen zurückgebliebenen Säuretropfen und Schmutz spült man mit Wasser durch das für die Filtration der Aetherfettlösung gebrauchte Filter und bestimmt die fremden Beimengungen. Zur Feststellung des Unverseifbaren werden 5 g Fett in einer kleinen Porzellanschaale mit 25 cc einer 8%igen alkoholischen Natronlauge zur Trockne verdampft. Nach Hinzufügung von 80 cc Wasser wird die Lösung in einem Scheidetrichter mit 80 cc Aether extrahirt. Sollten sich die Schichten nicht trennen, so hilft man mit Alkohol nach, vermeide jedoch jeden Alkoholüberschuss. Nach dreimaliger Extraction wird der Aetherauszug, ohne ihn vorher mit Wasser zu waschen, eingedampft, der Rückstand wird mit etwas Normallauge versetzt und in Petroläther gelöst; die Lösung wird durch ein trockenes Filter gegeben und eingedampft. Der so erhaltene unverseifbare Rückstand ist ganz aschefrei.

Zur Prüfung der Cacaobutter. Auf dem internationalen Congress für angewandte Chemie in Wien referirte Rocques[1]) über das Verhältniss der Jodzahl zum Brechungsindex als Kennzeichen bei der Prüfung des Cacaofettes. Danach ergiebt sich im Allgemeinen, dass Jodzahl und Brechungindex im gleichen Verhältniss stehen, dergestalt, dass eine hohe Jodzahl auch einen hohen Brechungsindex und umgekehrt bedingt. Als Mittel zahlreicher Analysen ergiebt sich für die Jodzahl 35 bis 36. Das Minimum ist zu 32, das Maximum zu 41,7 angegeben. Der Brechungsindex schwankt bei 40° C. zwischen 1,4565 bis 1,4578 = 46 bis 47,8° auf der Scala des Zeissschen Butterrefractometers.

Nücolin, ein Speisefett, ist nach H. Kreis[2]) wie das Laureol und die Lactine ein gut gereinigtes Cocosfett.

Eier.

Eiweissnahrung und Nahrungseiweiss. Vortrag von Finkler auf dem Internationalen Congresse für Hygiene und Demographie in Madrid[3]).

Ueber den Nachweis von Dextrin, Gelatine und Gummi in Albumen ovi siccum. Von A. Bonnema[4]).

Ungefähr 10 g des zu untersuchenden getrockneten Eiweisses werden gepulvert und in einer nicht zu geringen Menge Wasser auf freiem Feuer unter fortwährendem Umrühren in einer Porzellanschaale gelöst. Man lässt schliesslich einige Minuten sieden, um alles Eiweiss zu fällen, filtrirt und prüft das Filtrat durch Erhitzen und Zusatz von Salpetersäure auf Eiweiss. Erscheint hierbei ein Niederschlag, so muss länger gekocht werden. Nach dem Filtriren lässt man einige cc der Lösung bei niederer Temperatur 24 Stunden stehen. War Gelatine anwesend, so ist die Masse gelatinirt, was noch bei Gegenwart von 2% Gelatine im Filtrate geschieht. Einen anderen Theil des Filtrats versetzt man in einem Reagensglase vorsichtig mit etwas Spiritus von 90%. Entsteht dadurch eine starke Trübung, so ist Gelatine, Dextrin oder Gummi anwesend. Beim Schütteln verschwindet die Trübung, auf weiteren Spirituszusatz tritt sie aber wieder ein. Sobald die Trübung nach weiterem Schütteln nicht mehr verschwindet, setzt man ein

1) Ztschr. f. angew. Chem. 1898. 116. 2) Chem. Ztg. 1898. S. 541.
3) Apoth. Ztg. 1898. 309. 4) Pharm. Centralh. 1898. S. 424.

wenig Salpetersäure hinzu. War Gelatine anwesend, so wird die Trübung verschwinden. Bei reinem Eiweiss tritt auf Spirituszusatz zwar auch eine Trübung ein, die durch Salpetersäure verschwindet, diese Trübung ist aber nur sehr schwach. Verschwindet die durch Spiritus hervorgerufene Trübung auf Zusatz von ein wenig Salpetersäure nicht, so ist dies ein Beweis für die Gegenwart von Dextrin oder Gummi. Auf Dextrin wird das Filtrat durch Zusatz von Jod-Jodkaliumlösung geprüft. Eine Rothfärbung deutet auf Dextrin. Da aber nicht alle Dextrine diese Färbung geben, so erhitzt man das Filtrat ferner mit Fehlingscher Lösung, bei Gegenwart von Dextrin tritt nach einiger Zeit, nicht gleich eine Reduction ein. In einer Lösung von Dextrin entsteht durch basisch-essigsaures Blei kein Niederschlag, fügt man aber Ammoniak hinzu, so tritt der Niederschlag ein. Ist Dextrin nicht, dagegen Gummi vorhanden, so giebt basisch-essigsaures Blei ohne Zusatz von Ammoniak einen Niederschlag. Ein Eiweiss, welches nach K. Dieterich[1]) behandelt, die Jodzahl 82,35 hatte, enthielt, auf obige Weise untersucht, weder Gelatine noch Dextrin oder Gummi. Durch einen Briefwechsel mit dem Lieferanten des Eiweisses will Verf. zu der Ueberzeugung gelangt sein, dass die Dieterichschen Angaben betr. die Jodabsorptionszahl von Eiweiss nicht stichhaltig sind.

Ueber den Nachweis von Dextrin, Gelatine und Gummi in Albumen Ovi sicum. Von A. A. Bonnema[2]).

Ueber Eigelb. Vortrag von L. Bernegau[3]).

Ueber Hühnereiweiss und Eigelb. Von K. Dieterich[4]). D. hat zuerst die Prüfungsmethoden, welche Bonnema zur Untersuchung von Eiweiss angab, einer Nachprüfung unterzogen, indem er Mischungen von reinem Eiweiss mit 10 und 20°|₀ Dextrin, Gummi arabicum nnd Gelatine herstellte und nach B.'s Angaben untersuchte. Er konnte hierbei selbst bei 20 % Gelatinezusatz eine Gelatinirung des vom Eiweiss befreiten Filtrates nicht beobachten. Die Gelatine hatte durch das Kochen zum Ausfällen von Eiweiss die Fähigkeit, zu gelatiniren, verloren. Die Prüfung mit 90 %igem Weingeist auf alle 3 Verfälschungen und die specielle auf Gelatine mit nachherigem Zusatz von Salpetersäure ist ebenfalls unbrauchbar, denn reines Eiweiss verhält sich ebenso. Die ausserordentlich geringen Unterschiede in der Intensität der Fällungen giebt Dieterich zwar zu, will sie aber als analytisch maassgebende Beweise nicht bezeichnet sehen. Die Prüfung mit Jodjodkalium auf Dextrin kann man umgehen. Die rothviolette Färbung des Dextrins tritt schon beim Zusatz von Jodlösung zur Bestimmung der Jodabsorptionszahl auf. Eine Reduction von Fehlingscher Lösung tritt nicht allein bei Gegenwart von Dextrin, sondern auch von gewissen Colonialgummisorten, die auch zu Verfälschungen benutzt werden können, auf. Mit Bleisubacetat gaben einige Gummisorten keinen Niederschlag etc. Weitere Untersuchungen einer grossen Anzahl selbst bereiteter Eiweisse bezw. Handelssorten führten Verf. zu folgenden Untersuchungsvorschriften für Eiweiss. Identität: Durchscheinende, hornartige, dem arabischen Gummi ähnliche Massen oder ein gelbliches, geruch- und geschmackloses Pulver, welches mit Wasser eine trübe, fast neutrale Lösung giebt, in Weinessig und Alkohol nicht löslich ist. Aus 5 cc einer wässerigen Lösung 1 zu 1000, welche mit 10 Tropfen Salpetersäure versetzt sind, scheiden sich beim vorsichtigen Erwärmen reichliche Eiweissflocken ab. — Prüfung auf Gummi, Dextrin, Gelatine, anormale Behandlung etc.: Uebergiesst man 1 g lufttrockenes Eiweiss in einer Literflasche mit gut eingeschliffenem Glasstöpsel mit 5 cc Wasser und fügt nach dem Auflösen (hierzu lässt man 5—6 Stunden, am besten über Nacht stehen) ohne vorherige Filtration soviel Jodjodkaliumlösung hinzu, als genau 20 cc n/10 Thiosulfat zu binden vermögen, so sollen nach drei-

1) vergl. dies. Ber. 1897. 723. 2) Pharm. Centralh. 1898. 506.
3) Naturforscher-Vers. 1898 Düsseldorf. Apoth. Ztg. 1898. No. 82.
4) Pharm. Centralh. 1898, S. 789.

tägigem Stehen dieser Mischung beim Titriren unter Zusatz von 500 cc Wasser und Stärkekleister als Indicator nicht mehr als 11 cc n/10 Thiosulfat — entsprechend einer Jodsorptionszahl von rund 110 — und nicht weniger als 6,5 cc n/10 Thiosulfat verbraucht werden, entsprechend einer Jodabsorptionszahl von rund 170. — Die erhaltenen Werthe sind, sowohl auf die wasserhaltige, wie wasserfreie Substanz berechnet, anzugeben. — Prüfung auf Wassergehalt: 2 g des lufttrockenen Eiweisses werden im Trockenschranke bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet. — Prüfung auf unlösliche Bestandtheile (Fibrin etc.): Man löst 1 g lufttrockenes Eiweiss in 50 cc Wasser, bringt auf ein gewogenes Filter und wäscht unter Verwendung der Saugpumpe solange aus, bis nichts mehr vom Wasser aufgenommen wird. Der unlösliche Rückstand wird gewogen. — Prüfung auf Fibrin: Siedet man 0,1 g zerriebenes Eiweiss mit 10 cc 30%iger Essigsäure 5 Minuten im Reagensglase, so erfolgt eine völlige Lösung des Eiweisses, die auch auf Zusatz von 20 cc Wasser oder Spiritus keinen Absatz giebt. Etwa vorhandenes Fibrin bleibt fast gänzlich ungelöst und setzt sich als Niederschlag am Boden ab, der besonders nach dem Wasserzusatz charakteristisch erscheint. — Aschebestimmung: 2 g Eiweiss werden in einer flachen Platinschale verascht, indem man vom Rande aus allmählich mit einer gewöhnlichen Spirituslampe bis zur dunklen Rothgluth erhitzt. Tritt keine vollständige Veraschung ein, so weicht man den Rückstand mit etwas Wasser auf, dampft auf dem Wasserbad ein und glüht nochmals. Sollte die Asche auch jetzt noch Kohle enthalten, so wiederholt man das Verfahren noch einmal oder man zieht die Asche mit Wasser aus und filtrirt die Salzlösung ab. Der unlösliche Rückstand verascht jetzt leicht und vollständig. Sobald er verascht ist, bringt man die Lösung in das Schälchen zurück, dampft auf dem Wasserbade ein und erhitzt bis zur dunklen Rothgluth. Nach dem Erkalten im Exsiccator wird gewogen. Die Jodabsorptionszahl des wasserhaltigen Eiweisses schwankt zwischen 110—170, des wasserfreien Präparates zwischen 140—190. Der Wassergehalt beträgt 7—17,5%, der Aschengehalt 3—6%. Die in Aether löslichen Antheile betragen 0,0345—0,784%, sie sollen 1% nicht übersteigen und nicht gelb gefärbt sein. In Wasser sind nicht mehr als 4—5% unlöslich; auch ist gutes Eiweiss möglichst fibrinfrei. Verf. hat ferner die Jodzahl von Eigelb bestimmt. Für nicht entfettetes flüssiges Eigelb fand er die Zahlen 145,3 und 151,9, für Handels-Eigelbe mit durchschnittlich 5% Wasser Zahlen, die von 182,24 bis 222,89 schwankten; für entfettetes Eigelb betrugen die Jodzahlen 196,58—226,06. Eieröl zeigte Jodzahlen, die zwischen 51,86—70,79 schwankten. Kitt[1]) fand 72 und 72,2. In etwa 6 Monate lang nach Bernegau conservirten Eiern fand Verf. dieselben Zahlen, wie in frischen Eiern; er glaubt daher dieses Verfahren empfehlen zu können. Dietrich bestätigte schliesslich die schon von Spaeth gemachten Angaben, dass bei Backwaaren schon die grössere Menge des Aetherextractes einen Anhaltspunkt für die Anwesenheit von Eigelb giebt. 1 Ei in 100 g Mehl gab 2,57—2,79% Aetherextract, 2 Eier in 100 g Mehl 4,13 bis 4,31%, 3 Eier in 100 g Mehl 6,32—6,45% und Façonnudeln 0,41 bis 0,57% Aetherextract.

Herstellung eines stärkefreien, eiweissreichen Nahrungsmittels aus Bockshornsamen. Bockshornsamen werden zerkleinert, dann, zum Zweck der Entfernung des in den Samen vorhandenen Oeles, das den widerlichen Geruch des Samens verursacht, längere Zeit mit siedendem Aether oder ähnlich wirkenden Mitteln (Benzin, Chloroform) unter Abgiessen und Erneuern des Extractionsmittels, hierauf mit verdünntem Alkohol, der ebenfalls abgegossen und erneuert wird, oder mit anderen bitterstoffauflösenden Mitteln, wie z. B. Methylalkohol, behandelt und nach Entfernung des Alkohols getrocknet. Man kann auch umgekehrt verfahren, d. i. die Samen zuerst der Behandlung mit Alkohol und dann der Behandlung mit Aether unterwerfen. D. R. P. 98081. Chemische Fabrik auf Actien vormals E. Schering, Berlin[2]).

---

1) dies. Ber. 1897. 726. 2) Chem. Ztg. 1898. S. 616.

Wachs.

Ausländisches gelbes Bienenwachs untersuchte F. Dietze[1]). Die Proben waren J. D. Riedel von dem Lieferanten mit der Versicherung zugegangen, dass dieselben absolut rein und unverfälscht seien. Gefunden wurden:

Ursprungsland	Säurezahl	Esterzahl	Verseifungszahl	Verhältnisszahl	Spec. Gew.	Schmp.
Abessinien (roh, noch nicht umgeschmolz.)	20,8	72.7	93,5	3,5	0,958	65
Abessinien umgeschmolzen) . .	18.9	75,7	94,6	4,0	0,958	64,2
Angola	19,6	73,3	92,9	3,7	0,960	63,5
Benguela . . .	19,3	73,8	93,1	3,8	0,961	63
Bissao	20,9	74,5	95,4	3,6	0,959	63,5
Brasilien a) . . .	19,6	69,9	89,5	3,6	0,962	63,5
„ b) . . .	18,3	72,2	90,5	3,9	0,963	63,5
Casablanca . . .	18,6	76,2	94,8	4,1	0,959	63,5
Chile	19,7	71,7	91,4	3,6	0,960	65
Cuba	20,2	75,0	95,2	3,7	0,961	64
Deutsch-Ostafrika .	20,0	73,3	93,3	3,9	0,965	64
Domingo hell . .	19,8	73,7	93,5	3,7	0.962	63,5
„ dunkel	20,3	74,1	94,4	3,65	0,960	63,5
„ (Durchschn.-Waare) . . .	20,0	73,8	93,8	3,70	0,960	63,5
Madagaskar . .	21,1	76,9	98,0	3,65	0,960	64
Mazagan a) . . .	21,7	81,1	102,8	3,8	0,962	64
„ b) . . .	22,0	80,5	102,5	3,7	0,962	64
Montenegro . . .	20.2	72,5	92,7	3,6	0,960	64
Mozambique . .	20,0	74,0	94,0	3,7	0,958	63
Tanger a) . . .	20,6	78,8	99,4	3,8	0,959	63,5
„ b) . . .	20,6	79,7	100,3	3,9	0,959	63,5
Tunis	20,2	74,9	95,3	3,7	0,961	64
Zanzibar	19,9	75,0	94,9	3,8	0,959	63.

Nur bei 7 Proben weichen die Zahlen um ein geringes von denjenigen ab, welche bisher für gutes deutsches Wachs gefunden wurden.

Das Refractometer bei der Wachsuntersuchung benutzte J. Werder[2]). Als Versuchstemperatur wurde eine zwischen 66 bis 72° gewählt. Die Resultate, wie üblich auf 40° reducirt, schwankten bei reinem, unvermischten Bienenwachs verschiedener Herkunft, gebleicht oder ungebleicht, zwischen den Scalentheilen 42—46 des Zeissschen Refractometers. Weitaus die Mehrzahl der Proben wies Werthe zwischen 44 und 45° auf. Die Untersuchung der häufiger angewandten Verfälschungsmittel ergab folgende Zahlen: Japanwachs 47°, Carnaubawachs 66°, Stearinkerzenmaterial 30°, Talg 48,5°, Ceresin 41°, Paraffin 22,5°. K. Dieterich bemerkt hierzu[3]), dass die relativ hohe Temperatur von dem Refractometer auf die Dauer nicht ausgehalten wird, es treten an der Kittstelle Risse auf.

---

3) Pharm. Centralh. 1898. 37. 2) Chem. Ztg. 1898.
3) ebenda 128.

Zur Prüfung von Wachs empfiehlt Soltsien[1]), soweit die Bestimmung der Säure und Verseifungszahl in Betracht kommt, die kalte Henriques'sche Methode als bequemer und, wenn auch etwas zeitraubender, mindestens ebenso zuverlässig wie die heisse Methode. Damit befindet er sich in Uebereinstimmung mit K. Dieterich[2]) dessen weitere Ausführungen über diesen Gegenstand durch Soltsien in willkommener Weise auf Grund practischer Versuche ergänzt worden sind.

Bei Wachsanalysen schlägt R. Heinze[3]) vor, das Verseifungskölbchen während des Zurücktitrirens der überschüssigen Lauge in einem mit Wasser von 80° gefüllten Becherglase zu halten, um das lästige Erstarren der Seife zu verhüten.

Zur Bestimmung der Verseifungszahl von Wachs empfiehlt Adolf Beythien[4]) n/2 Natriumalkoholatlösung (11,5 g Na : 1 l absolutem Alkohol). 5 g Substanz werden im Erlenmeyer in 20 cc höher siedendem Petroläther auf dem Wasserbade gelöst, mit 25 cc Natriumalkoholatlösung eine Stunde bei aufgesetztem Steigerohr auf lebhaft siedendem Wasserbade erhitzt, alsdann in einem Becherglas mit 80° warmem Wasser mit n/2 Salzsäure zurücktitrirt. Resultate gut. — Bei anderen Fetten liefert die Methode keine nennenswerthen Vortheile.

Ueber Jodzahlen von Wachs und seinen Verfälschungen; von Karl Dieterich[5]). Verf. bestimmte die Jodzahlen von Wachs und seinen Verfälschungen nach den Methoden von v. Hübl und v. Hübl-Waller, wobei insofern eine kleine Abänderung getroffen wurde, als in Anbetracht der sehr niedrigen Jodzahlen für Bienenwachs für eine Bestimmung etwas mehr, nämlich 0,5 bis 0,75 g Wachs abgewogen wurden. Dementsprechend wurde auch mehr Chloroform angewendet und zwar 40 cc. Um dem Wachs die nöthige Zeit zur Lösung zu lassen, wurde das Ganze über Nacht stehen gelassen und erst dann die Jodlösung hinzugefügt. Bei reinem, gelbem Wachs schwankte die Jodzahl nach v. Hübl zwischen 8,779 bis 10,697, nach v. Hübl-Waller zwischen 8,427 bis 10,466, weisses Bienenwachs zeigte die Jodzahl 4,164 bis 4,373 (v. Hübl) bezw. 3,975 bis 4,193 (v. Hübl-Waller). Da neuerdings aus dem Rückstande der Wollfettfabrikation ein Wollfettwachs gewonnen wird, welches weit billiger als Bienenwachs angeboten wird, eine Verfälschung damit also wohl denkbar sein dürfte, hat D. auch hiervon die Jodzahl bestimmt und folgende Zahlen erhalten: 7,877, 10,035, 14,179 (v. Hübl), bezw. 3,125, 3,655 —. Alle reinen Wachsproben waren in Chloroform vollständig löslich, weisses Wachs und Wollfettwachs lösten sich darin nur unvollständig, ein Umstand, der wohl bisher noch unbeachtet geblieben ist. Verf. hat dann weiter Wachsproben gefälscht und untersucht. Er schliesst aus den Ergebnissen, dass von vornherein

1) Pharm. Ztg. 1898. No. 41. 2) ebenda. No. 33.
3) Pharm. Centralh. 1898. 14. 4) Pharm. Centralh. 1897. 850.
5) Chem. Ztg. 1898. S. 729.

eine dauernde ist und nicht etwa am nächsten Tage einer sauren Platz gemacht hat.

Chemische Erkennung des Fleisches kranker Thiere. W. Eber hatte früher festgestellt, dass altes, nicht faulendes Fleisch der Rinder Schwefelwasserstoff enthält, bezw. Bleipapier schwärzt; als Fäulnissmerkmal ist der Schwefelwasserstoff nicht anzusprechen. Bei verendeten, nothgeschlachteten Thieren, sowie bei sogenannten „verhitztem" Wild scheinen grössere Mengen Schwefelwasserstoff vorzukommen. Eber[1]) versuchte den Nachweis von Schwefelwasserstoff als Beweis dafür heranzuziehen, dass Fleisch von verendeten, nothgeschlachteten Thieren oder verhitztem Wild vorliege. Da aber Muskelfleisch, ferner Nieren, Lymphdrüsen, Milz der Schlachtthiere normal durch einfaches Erhitzen bei Wasserbadwärme im Reagensglas viel Schwefelwasserstoff abspalten, so war diese Methode nicht anwendbar; Eber wird über die chemische Diagnose verendeter und nothgeschlachteter Thiere in einem besonderen Aufsatze Weiteres veröffentlichen. Die ileo-lumbalen Drüsen, sowie die Bugdrüsen gesunder Thiere reagirten nicht auf Bleipapier, wohl aber diejenigen von nothgeschlachteten und von tuberkulösen Thieren. Wenn also Nothschlachtung ausgeschlossen ist, so ist der positive Ausfall der nachstehend aufgeführten Schwefelsäuremethode ein Beweis für Tuberkulose. 10 bis 25 g ileo-lumbale Drüsen oder Bugdrüsen (freiliegende oder angeschnittene Drüsen sind nicht geeignet) werden mit einer krummen Scheere grob zerschnitten, in einen Erlenmeyer'schen Kolben von 100 cc Inhalt gethan, verdünnte Schwefelsäure (1 : 10) zugefügt und der Kolben mit einem Wattepfropfen verschlossen, mit welchem ein zur Hälfte mit 10 % Bleinitratlösung getränkter Papierstreifen festgeklemmt wird. Nach 6 Stunden ist die Reaction beendet, eine Erwärmung ist nicht nöthig. Die eventuell eintretende Färbung des Streifens ist hellbraun bis schwarz, am dunkelsten auf der unteren Seite. Dieser Nachweis der Tuberkulose ist von hoher Bedeutung für die Beurtheilung einzelner ausgeschlachteter Rinderviertel, die wegen ihrer Magerkeit verdächtig erscheinen, sonstige pathologisch-anatomische Merkmale aber nicht erkennen lassen und deren zugehörige Organe — besonders Lunge, Leber, Milz und Nieren — nicht zur Untersuchung vorgelegt werden, wie dieses bei dem von auswärts eingeführten frischen Fleisch häufig der Fall ist.

Zur Bestimmung des Aetherextractes (Fett etc.) im Fleische. Nach Mittheilungen von Otto Frank[2]) hat man, um das Aetherextract im Muskel zu bestimmen, als Ersatz für die Extraction des getrockneten und gepulverten Fleisches, welche nur unter besonderen Bedingungen eine vollständige werden kann, verschiedene andere Methoden angewandt. Dieselben laufen in der Hauptsache darauf hinaus, das Fleisch durch Behandlung mit Säuren oder durch Verdauung theilweise oder vollständig aufzulösen und durch Ausschütteln der Lösung mit Aether das Extract darzustellen. Diese Verfahren ermöglichen zwar eine völlige Entfernung des Fettes, aber durch die eingreifende Spaltung wird einestheils die Zusammensetzung des Aetherextractes verändert — in jedem Fall wird das Lecithin zerstört — anderntheils werden die Eiweisskörper des Muskels so vollständig umgewandelt, dass sie für weitere Zwecke unbrauchbar sind. Ausserdem ist die Verdauungsmethode mit grosser Umständlichkeit und mit Schwierigkeiten der Ausführung verknüpft. O. Frank empfiehlt nun auf Grund seiner Versuche folgende

---

1) Ztschr. für Fleisch und Milch-Hygiene, Jahrg. 7, N. 11 und 12 d. Hyg. Rundschau 1898. 641. 2) Ztschr. f. Biolog. XXXV Heft 4. S. 549.

Methode, welche auf der wohl zuerst von Hoppe-Seyler für die Extraction der meisten thierischen Organe und Säfte empfohlenen allmählichen Behandlung der zu extrahirenden Masse mit Alkohol und Aether beruht, als brauchbar:

20 g frisches Fleisch werden möglichst klein zerwiegt und mit 100 cc 96%igen Alkohol übergossen. Letzterer wird nach 24stündigem Stehen und öfterem Umschütteln am besten mit einem Heber abgehoben, dessen in die Flüssigkeit tauchendes Ende, um ein Mitreissen von Fleischtheilchen zu vermeiden, nach oben umgebogen ist. Diese Biegung kann bis an das Fleisch eintauchen, so dass die überstehende Flüssigkeit möglichst vollständig abgehoben wird. Die Extraction wird noch dreimal und zwar mit absolutem Alkohol in der eben beschriebenen Weise wiederholt, dann zweimal mit ebensoviel Aether. Der Fleischrückstand, auf dem Wasserbade vom Aether befreit, wird gepulvert und 24 Stunden im Soxhlet-Extractor (mit Glasschliffen) ausgezogen. Dann vereinigt man sämmtliche Extractionsflüssigkeiten, dampft dieselben bei gelinder Wärme ein und trocknet sie im Vacuum bei 100° C. Zum Schluss nimmt man den Trockenrückstand mit reinem wasserfreien Aether oder besser mit rectificirtem Petroläther (und zwar die bis 60° C. siedenden Antheile) wieder auf, filtrirt, dampft ab und wägt. Sollte eine klare Lösung noch nicht zu Stande kommen, so hätte man nochmals zu trocknen und in Petroläther zu lösen. Bei dieser allmählichen Ueberführung des Fleisches in Aether durch Vermittelung des Alkohols werden, wie Verfasser annimmt, die Zellen mit Aether völlig durchtränkt, der an Stelle der Zellflüssigkeit tritt, welcher Vorgang durch Diffusionsströme und durch eine hiermit verbundene Auflockerung unterstützt wird, während eine Benetzung des getrockneten Fleischpulvers durch Aether allein nur schwierig vor sich geht. Ausserdem werden die schmierigen Extractionsstoffe, die beim Trocknen aus den Zellen aussintern und durch Verklebung derselben dem Aether den Weg versperren, durch den Alkohol gelöst und entfernt, und endlich wird das Fett des Muskels bei der Trocknung nicht im feuchten Zustande Temperaturen bis 100° C. ausgesetzt, was jedenfalls zu Spaltungen Veranlassung geben muss. Man erhält nach dem Frank'schen Verfahren über 10% Extract (auf den Gesammtauszug bezogen) mehr, als durch die unmittelbare und längere Zeit fortgesetzte Extraction des getrockneten Fleisches mit Aether. Die Extraction ist vollständig bis auf Mengen, welche so geringe Fehler bedingen, wie sie bis jetzt bei chemisch-physiologischen Untersuchungen nicht in Betracht kommen.

Ueber die Methoden der Fettbestimmung, von Oswald Polinanti [1])

Verf. bestätigt die früheren Beobachtungen, dass es unmöglich ist, im Soxhlet'schen Extractionsapparate dem Fleisch das gesammte Fett zu entziehen. Er erhielt dagegen die gesammte Fettmenge des Fleisches, wenn er 2 g Fleisch mit 2 cc Quecksilber und 200 cc Aether 6 Std. in einer Schüttelmaschine schüttelte und einen abgemessenen Theil der Aetherlösung verdampfte. Erwärmung des Aethers, oder Verwendung von anderen Lösungsmitteln für Fett erwiesen sich als nicht zweckmässig.

Den Gehalt an Stärke in Wurstwaaren, die aus Fleisch oder Blut hergestellt wurden, bestimmt H. Weller [2]) folgendermaassen: 40 g der feingehackten und in einem Mörser gleichmässig zerriebenen, stärkehaltigen Wurstprobe werden in einem graduirten 200 cc fassenden Kolben mit etwa 100 cc destillirtem Wasser 0,3 g Zinkchlorid, 0,5 g Salzsäure (1,19) übergossen und unter

1) Pflüger's Arch. 1898. 866; Ztschr. f. Unters. d. Nahr. u. Genussm. 1898. 556. 2) Ztschr. f. Unters. der Nahr. u. Genussmittel 1898. S. 167.

öfterem Umschütteln in einem siedenden Wasserbade eine halbe Stunde erhitzt. Nach dem Erkalten wird bis zur Marke aufgefüllt, ordentlich durchgeschüttelt und die trübe Flüssigkeit mit Hilfe von Gaze oder eines gewebten Tuches von der Wurstmasse durch Coliren getrennt. 50 cc dieser Flüssigkeit werden darauf in ein graduirtes 100 cc-Kölbchen gebracht, nochmals mit 0,3 g Zinkchlorid und 0,5 g Salzsäure (1,19) versetzt, einmal aufgekocht, nach dem Erkalten mit einer kaltgesättigten Quecksilberchloridlösung bis zur Marke aufgefüllt, gut umgeschüttelt, filtrirt und in dem klaren wasserhellen Filtrat entweder durch Polarisation oder durch Wägung nach dem Ausfällen der Stärke mit absolutem Alkohol die Stärke bestimmt. Ein Grad V.-S entspricht 0,37732 g chemisch reiner Kartoffelstärke. Ueber den Drehungsgrad anderer Stärkesorten sollen weitere Mittheilungen folgen. Bei Leberwürsten ist eine Aenderung des Verfahrens nöthig, über welche die Versuche noch nicht abgeschlossen sind. Es drehen nämlich die mit Quecksilberchlorid versetzten Zinkchloridlösungen aus Leberwürsten oft mehrere Grade nach rechts oder links.

Bezüglich des Wassergehalts stärkemehlhaltiger Wurstwaaren hat H. Trillich bereits auf der 6. Versammlung der freien Vereinigung der bayerischen Vertreter für angewandte Chemie auf Grund zahlreicher Versuche mitgetheilt, dass ein Einfluss eines Stärkemehlzusatzes bei der wasserbindenden Kraft der Wurst überhaupt nicht in Betracht kommt. R. Kayser[1]) konnte diese Angaben durch Versuche, die in seinem Laboratorium ausgeführt wurden, vollinhaltlich bestätigen. H. Trillich hat ferner nachgewiesen, dass auch ohne Stärkemehlzusatz ein enormer Wasserzusatz zur Wurst möglich sei, fand er doch in stärkemehlfreien Würsten bis zu 75 % Wasser.

Die Prüfung von Pferdefleisch auf den Wassergehalt geschieht nach B. Fischer leicht auf folgende Weise:

10 g Fleisch werden in eine Schale gebracht, welche 20 g gewaschenen und geglühten Seesand sowie ein Glasstäbchen enthält. Man mischt den Inhalt gut durch und trocknet im Wasserbadtrockenschranke. Nach sechs Stunden wird zum ersten Male gewogen; dann in Zwischenräumen von einer Stunde, bis zwei aufeinander folgende Wägungen nicht mehr als 1 mg Differenz aufweisen.

Fischer hat festgestellt, dass der Maximalgehalt des gehackten Pferdefleisches an Wasser rund 80 % beträgt. Dagegen ist er bisher nicht in der Lage gewesen, auch nur eine einzige Fälschung durch Wasser oder Stärke nachzuweisen, wie dies von anderer Seite behauptet worden ist.

Ueber den Nachweis von Pferdefleisch nach Courtoy und Coremans, von G. Cugini.

Verf. fand bei der Wiederholung der Versuche von Courtoy und Coremans, dass das Albumin die Lösung des Glykogens verhindert. Um dem abzuhelfen, schlägt er vor, das Fleisch 12 Stunden in kaltem Wasser einzu-

1) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1898. S. 297.

weichen und es dann langsam zum Sieden zu erwärmen. Das Filtrat giebt alsdann mit einem Tropfen Jod-jodkalium die dunkelrothe Färbung des Glykogens. Noch besser verfährt man in folgender Weise: Das fragliche, möglichst von Fett befreite Fleisch wird fein gehackt und 12 Stunden in kaltem Wasser eingeweicht; dann erwärmt man das Wasser langsam bis zum Sieden, dekantirt die Flüssigkeit, mischt sie mit einer gleichen Menge Alkohol, rührt gut um und sammelt nach einiger Zeit den weissen Niederschlag auf einem Filter. Der Rückstand wird auf dem Filter mit Alkohol ausgewaschen und darauf mit einer geringen Menge kochenden Wassers in Lösung gebracht und das Filtrat mit der Jod-Jodkalium-Lösung versetzt.

Zur quantitativen Bestimmung des Zuckers im Fleische und Harne. Wie Ed. Polenske [1]) in einer längeren, dieses Thema behandelnden Arbeit mittheilt, wurde von Pavy anstatt der alkalihaltigen eine ammoniakalische Kupferlösung benutzt, welche hinreichend Ammoniak enthielt, um das reducirte Kupferoxyd gelöst zu erhalten. Die Endreaction wird auch an dem Verschwinden der blauen Kupferfarbe erkannt. Peska hat diese Methode wesentlich verbessert und derselben eine für das Laboratorium brauchbare Gestalt gegeben, indem er für die einzelnen Zuckerarten Tabellen entwarf. Verfasser bestätigt die Angaben Peska's, dass diese Methode bei schneller Ausführung übereinstimmende Resultate liefert und auch die Verwendung ammoniumsalzhaltiger Zuckerlösungen gestattet. Peska verwendet zwei Lösungen: 500 cc der einen enthalten 6,927 g Kupfersulfat und 160 cc 25 %iges Ammoniak; 500 cc der anderen enthalten 34,5 g Seignettsalz und 10 g Natriumhydroxyd. Beide Flüssigkeiten halten sich im Dunkeln aufbewahrt wochenlang. Die Grundzüge des Verfahrens sind folgende:

Je 50 cc der beiden Lösungen werden in einem Becherglase vereint, sogleich mit einer etwa 0,5 cc hohen Schicht von farblosem Paraffinöl bedeckt und auf 85° C. erwärmt. Der bei etwa 90° C. liegende Siedepunkt dieser Flüssigkeit soll nicht erreicht werden. Zu der heissen, tiefblauen Flüssigkeit lässt man aus einer Bürette von der zu prüfenden Zuckerlösung genau so viel einfliessen, als zur Entfärbung derselben erforderlich ist. Die Reactionszeit nach jedesmaligem Zusatze dauert bei 85° 2 Minuten. Nach dem ersten Zusatze, der nur einen oder wenige cc betragen darf, giebt die mehr oder minder starke Abschwächung der blauen Farbe eine Handhabe für den ferneren Zusatz. Ist durch den ersten Versuch das zur Entfärbung nöthige Volum der Zuckerlösung festgestellt, so lassen sich die folgenden genauen Versuche innerhalb 5 Minuten ausführen. Der Kupfergehalt ist so bemessen, dass 1,0 bis 0,1 %ige Zuckerlösungen verwendet werden können. Die genauesten Resultate werden mit farblosen, etwa 0,5 %igen Lösungen erzielt. Versuche mit reinem, invertirten Candiszucker gaben nach der Peska'schen Invertzuckertabelle berechnet im Mittel aus drei Bestimmungen 99,21 — 99,78 — 99,45 % des angewandten Zuckers. Die zu den Versuchen des Verfassers verwendeten Fleischauszüge wurden folgendermaassen hergestellt: 200 g frisches, feingehacktes Fleisch werden mit 600 cc kaltem Wasser zu einem gleichmässigen Brei zerrührt; frischem, bereits sauer reagirendem Fleische werden noch 4 Tropfen Essigsäure zugesetzt, Pökelfleisch von alkalischer Reaction wird mit Essigsäure deutlich angesäuert. Nach einer $^1/_2$ Stunde wird die Masse unter beständigem Rühren bis zum Kochen erhitzt und 2 Minuten im Sieden erhalten. Halb erkaltet wird das Ganze durch ein passendes, angefeuchtetes Tuch von dünnem Flanelle ge-

1) Arb. a. d. Kaiserl. Ges.-Amt IV 149.

seiht. Der Rückstand wird mit den Händen so stark als möglich ausgepresst, dann noch zweimal mit je 200 cc Wasser zerrieben und wie vorher behandelt. Dem Fleische zugesetzte Mengen Zucker wurden in dem so bereiteten Auszuge wieder vorgefunden. Die drei Auszüge werden nach einander durch ein genässtes Filter gegossen, dann mit einem Esslöffel voll wirksamer Thierkohle versetzt und auf dem Wasserbade bis zu etwa 250 cc verdunstet. Der auf einem Filter gesammelten Kohle wird durch Auswaschen mit mindestens 250 cc kochend heissem Wasser sämmtlicher absorbirter Zucker entzogen. Das Waschwasser wird so weit verdunstet, dass der ganze Fleischauszug fast 300 cc beträgt. Die erkaltete, sauer reagirende Flüssigkeit wird mit Ammoniak schwach übersättigt und auf 300 cc aufgefüllt. Nach einer Viertelstunde, in welcher Zeit die geringe Menge überschüssigen Ammoniaks eine Zersetzung des Zuckers nicht bewirkt, wird die Flüssigkeit von dem entstandenen Niederschlage abfiltrirt und sofort mit einigen Tropfen Eisessig neutralisirt. Die so erhaltenen Fleischauszüge sind fast farblos und lassen die Endreaction erkennen. Die geringen Ausscheidungen, welche durch die heisse Kupferlösung noch entstehen, wirken bei einiger Uebung nicht störend.

Das Fleisch, auch der Harn enthalten bekanntlich neben dem Zucker Substanzen, die auch reducirend wirken, aber trotz ihrer geringen Menge bei dem geringen Zuckergehalt der Fleischauszüge doch mehr in den Vordergrund treten, so dass es sich hier in dem Falle nicht um die Bestimmung des Zuckers, sondern um die der reducirenden Substanz handelt. Weniger zum Zwecke der Conservirung, als zur Erzielung einer schönen rothen Farbe ist es in grösseren Betrieben nach Angabe ein fast allgemeiner Gebrauch, dem Pökelsalze und auch dem Wurstfleisch Rohrzucker zuzusetzen. Die Schwierigkeiten, welche sich dem Nachweis dieser geringen, nur etwa 0,1 bis 0,3 % des Fleisches betragenden Zuckerzusätze in den Weg legen, sind mannigfacher Art. Namentlich im Pökelfleisch kann im Laufe der Zeit eine theilweise bis vollständige Inversion oder gar eine Zersetzung des Zuckers Platz gegriffen haben. Hatte nur eine Inversion stattgefunden, so können sich die genannten Zuckerzusätze der Beobachtung entziehen, weil die als Normalbestandtheil im Fleische vorkommende Glykosemenge nicht constant ist. Etwas günstiger gestaltet sich der Nachweis des Rohrzuckers, wenn er als solcher im Fleische noch vorhanden ist. Die Differenz der reducirenden Wirkung vor und nach der Inversion, basirend auf den bei einer Anzahl von Versuchen hierfür gefundenen Werthen, giebt einen Anhalt, 0,2 bis 0,3 % Rohrzucker im Fleische wenigstens qualitativ nachzuweisen; von einer quantitativen Bestimmung desselben muss abgesehen werden, weil die Fleischauszüge selbst Substanzen enthalten, die durch Inversion eine reducirende Kraft erhalten. In erster Linie kommt hier das Glykogen in Betracht, welches sich bei der Inversion wie Stärke verhält. Eine genaue quantitative Bestimmung des Zuckerzusatzes in gezuckertem Fleische wird sich in den allermeisten Fällen nicht ausführen lassen, weil eine von demselben Thiere herstammende Probe frischen (ungezuckerten) Fleisches nur selten zu erlangen sein wird.

Zink im Fleisch, von H. Weefers-Rettink und J. von Eick[1]).

1) Nederl. Tydschr, voor Pharm. 1898. Jan.

Zur Untersuchung eingeliefertes Fleisch hatte während des Kochens eine eigenthümlich rothe Farbe angenommen und erwiess sich als zinkhaltig. Die angestellten Controllversuche zeigten, dass Kalbfleisch, welches mit Kochsalz in einem verzinkten Eisentopfe gekocht wurde, die eigenartige rothe Farbe bekam und ziemlich viel Zink aufgenommen zu haben schien, während eine gleiche Portion desselben Fleisches in einem Porcellantopfe mit Kochsalz beim Kochen sich nicht in der Farbe änderte. Eine 2%ige Salzlösung in einem verzinktem Eisengefässe, während einiger Stunden gekocht, zeigte sich gleichfalls zinkhaltig. Dasselbe war der Fall beim Stehen von Leitungswasser (mit 42—45 mg fester Bestandtheile im Liter) in einem verzinkten eisernen Gefässe; nach 24 Stunden hatte sich ein Beschlag von Zinkhydroxyd, reichlich 100 mg abgesetzt, und im Filtrat zeigte sich deutlich Zink. Wasser mit 2% Kochsalz griff gleichfalls die Verzinkung an, doch bestand der Absatz meist aus Eisenhydroxyd; aber auch im Filtrate fand sich Zink. Endlich wurde ein Versuch mit 200 cc Wasser, dem 2% Milchsäure zugesetzt waren, gemacht. Nach 27 Stunden wurde in der noch vollkommen klaren Flüssigkeit, welche mit der verzinkten Gefässoberfläche in Berührung gewesen war, durch die bekannten Reagentien das Zink nachgewiesen.

Ueber die Fällung der Albumosen in Fleischpräparaten durch Zinksulfat äussern sich K. Baumann und A. Boemer[1]) auf Grund eingehender Versuche dahin, dass die Albumosen bei einem Zusatz von 1 cc verdünnter Schwefelsäure (1 + 4) auf 50 cc der zu fällenden Lösung durch Zinksulfat ebenso vollständig ausgefällt werden, wie durch Ammonsulfalt. Andere Stickstoffverbindungen, wie Ammonsalze, Tyrosin und Kreatin gehen bei den angegebenen Verhältnissen bei den in Fleischpräparaten vorkommenden Mengen nicht in den Zinksulfatniederschlag über. Von Leucin geht in letzteren nur so wenig über, dass dasselbe bei den verhältnissmässig kleinen Mengen, in denen Leucin in den Fleischpräparaten vorkommt, für die Praxis nicht ins Gewicht fällt. Andererseits konnten Verff. in Versuchen zeigen, dass durch Ammonsulfat Leucin und Tyrosin in grosser Menge ausgeschieden werden. Im Filtrate der Zinksulfatfällung werden die Fleischbasen ebenso vollständig, die Peptone dagegen noch vollständiger durch Phosphorwolframsäure gefällt, als in der wässerigen Lösung. Ammoniak und Kreatin werden aus ihren Lösungen durch phosphorwolframsaures Natrium nahezu quantitativ abgeschieden. Auf Grund ihrer Versuche schlagen die Verff. vor, in Zukunft bei der Fällung der Albumosen und Peptone bezw. Fleischblasen in Fleischextracten und Handelspeptonen wie folgt zu verfahren:

Die von unlöslichem und gerinnbarem Eiweiss befreite Lösung, die in 50 cc etwa 1 g Trockensubstanz enthält, wird nach Zugabe von 1 cc verdünnter Schwefelsäure (1 + 4) mit Zinksulfat gesättigt, indem man anfangs grössere, später von Zeit zu Zeit kleine Mengen feinst gepulverten Zinksulfates hinzufügt, häufig umrührt und hiermit so lange fortfährt, bis sich bei längerem Stehen der Lösung (etwa über Nacht) wieder Zinksulfat in Krystallen abscheidet. Der abfiltrirte, mit gesättigter (vor der Sättigung schwach angesäuerter) Zinksulfatlösung ausgewaschene Niederschlag wird nach Kjeldahl verbrannt. Mitunter setzen sich Theile des Zinksulfatnieder-

1) Ztschr. f. Unters. der Nahrungs. u. Genussm. 1898. S. 106.

schlages so fest an die Glaswandung, dass sie sich nur schwierig entfernen lassen. In diesem Falle kann man nach dem vollständigen Auswaschen das Becherglas mit der zum Verbrennen nöthigen Schwefelsäuremenge und nachher mit wenig Wasser nachspülen. Im Filtrate werden Peptone, Fleischbasen und Ammoniak durch Phosphorwolframsäure gefällt. Bei geringem Gehalt der Lösung an Peptonen und Fleischbasen genügen 50 cc der Lösung des phosphorwolframsauren Natriums, bei grösserem Gehalt sind 100 cc nöthig. Die Fällung erfolgt am besten in der Weise, dass man die Lösung des phosphorwolframsauren Natriums zunächst mit dem halben Volumen verdünnter Schwefelsäure (1 + 1) versetzt und die Fällung mit diesem Reagens bei mässiger Wärme (60—65°) vornimmt. Den Niederschlag lässt man einige Zeit bei dieser Temperatur und dann, vor Ammoniak geschützt, 24 Stunden in der Kälte stehen. Nach dem Abfiltriren durch ein hinreichend grosses Papierfilter von bekanntem Stickstoffgehalt oder ein Asbestfilter mit Saugpumpe wird der Niederschlag mit verdünnter Schwefelsäure (1 + 2) ausgewaschen und nach Kjeldahl verbrannt. Das Ammoniak wird in einem aliquoten Theil der wässerigen Lösung durch Destillation mit Magnesia bestimmt und vom Stickstoff des Phosphorwolframsäureniederschlages in Abzug gebracht. Noch besser ist es jedoch, den Ammoniakstickstoff einer zweiten Phosphorwolframsäurefällung durch Destillation mit Magnesia zu bestimmen und den so gefundenen Stickstoff vom Gesammtstickstoffgehalt des Phosphorwolframsäureniederschlages zu subtrahiren. Die Differenz giebt die Menge des vorhandenen Pepton- und Fleischbasenstickstoffes mit unter Umständen geringen Mengen Amidstickstoffs (Leucin). — Bezüglich der Art der Berechnung der durch Phosphorwolframsäure gefällten Stickstoffsubstanzen, sowie der Prüfung, ob Fleischbasen oder Peptone bezw. beide vorhanden sind, wird auf die „Vereinbarungen für das Deutsche Reich“, Heft I, S. 48, hingewiesen.

Ueber die Zusammensetzung der Fleischpeptone; von Py[1]).

Zur quantitativen Bestimmung des Glykogens in Fleischextracten giebt Lebbin[2]) folgenden Gang an:

25 g Fleischextract werden in 100 cc Wasser gelöst. Diese Lösung wird mit dem 1 bis $1^1/_2$fachen Volum 90%igen Alkohols, der 4% Aetzkali enthält, versetzt und stehen gelassen. Nach 1 bis 2 Stunden wird abfiltrirt, mit demselben alkalischen Alkohol nachgewaschen, das Filter sammt Niederschlag mit 50 cc Wasser bis zur Lösung des letzteren digerirt und mit verdünnter Salzsäure schwach sauer gemacht. Alsdann wird mit Quecksilberjodidjodkalium (20 g $HgCl_2$ in 300 cc Wasser gelöst, 20 g KJ in 100 cc Wasser gelöst, beides mischen und noch so viel Sublimatlösung dazu gegeben, dass eben der Niederschlag sich noch auflöst) gefällt, es sind etwa 10 cc erforderlich, der Niederschlag nach $^1/_2$ Stunde abfiltrirt und mit heissem Wasser nachgewaschen. Aus dem Filtrat fällt auf Zusatz des gleichen Volum 95%igen Alkohols das Glykogen, das nach dem Absetzen auf ein gewogenes Filter abfiltrirt, erst mit Alkohol, dann mit Aether gewaschen, getrocknet und gewogen wird. Einen Aschegehalt bringt man natürlich in Abzug.

Aus Gänseleberwurst, welche Schweineleber enthalten sollte, extrahirte B. Fischer[3]) das Fett und bestimmte die chemischen Constanten desselben. Er fand die Jodzahl 57,4, Verseifungszahl 194,1, Refraction bei 25° C. 59,4, Schmelzpunkt 35,2°, Erstarrungspunkt 18°. Ein aus Gänseleber extrahirtes Fett hatte wie das der Wurst den Schmelzpunkt 36,9, den Erstarrungspunkt 18°.

---

1) Ztschr. f. angew. Chem. 1898. 115. 2) Pharm. Ztg. 1898. 519.
3) Jahresbericht des Untersuchungsamts Breslau. (1896/97 S. 14)

Conserven und Conservirungsmittel.

Die anorganischen Conservirungsmittel besprach F. Filsinger[1]) auf der 10. Hauptversammlung der Vereinigung öff. analyt. Chemiker Sachsens. Nach ihm ist die grundsätzliche Ablehnung chemisch wirkender Conservirungsmittel aus volkswirthschaftlichen Gründen nicht angezeigt. Er wünsche, dass von berufener Seite baldigst die physiologische Wirkung der noch nicht genügend erforschten einschlägigen Chemikalien maasgebend festgestellt und danach Art und Menge des Zusatzes vorgeschrieben wird. Conservirte Nahrungs- und Genussmittel sollen dem Käufer als solche bezeichnet werden.

Die organischen Conservirungsmittel, von denen wohl nur Benzoesäure, Salicylsäure, Saccharin und Formaldehyd im Gebrauche sind, will Hefelmann[2]) nach denselben hygienischen, technischen und nationalökonomischen Grundsätzen beurtheilt wissen, wie die seit Alters her gebräuchlichen Conservirungsmittel: Kochsalz, Salpeter, schwefelige Säure, Kohlensäure, Zucker, Alkohol, Essig, Holzrauch. Dieselben sollen im Verkehr mit Dauerlebensmitteln nur dann geduldet werden, wenn sie nachweislich die freiwillige Zersetzung werthvoller Dauerlebensmittel lange Zeit verhindern und nicht nur zur Schönung des Aussehens derselben dienen; wenn dieselben selbst bei andauerndem Genusse in den Gebrauchsverdünnungen weder direct toxisch wirken, noch die Verdauung merklich verzögern, noch endlich den Nähr- und Genusswerth der Lebensmittel herabsetzen; wenn dieselben den menschlichen Körper in kurzer Zeit unzersetzt wieder verlassen und nicht in einem Organe desselben deponirt werden; wenn dieselben in chemisch reinem Zustande in löslicher Form angewendet werden, so dass eine gleichmässige Vertheilung derselben in dem präservirten Lebensmittel möglich ist und schliesslich, wenn dieselben ihrer Natur und Menge nach durch die chemische Prüfung nachzuweisen sind.

Preservalin, zur Conservirung von Fleisch und anderen Nahrungsmitteln empfohlen, hat nach P. Biginelli[3]) folgende procentische Zusammensetzung: 9,08 Kochsalz, 24,6 Salpeter, 34,56 Borax, 32,2 Borsäure.

Verpackung von Conserven. Zur zweckmässigen Verpackung von Conserven empfiehlt M. Holtz[4]) Paraffinpapier, da das bisher übliche Stanniol infolge des Salzgehaltes vieler Conserven nach längerem Lagern angegriffen und durchlöchert wird.

Die Vietsbohnen-Gährung. Einen bisher in der Gährungsliteratur noch nicht erwähnten Gährprocess hat Wehmer[5]) zur Grundlage einer Studie gemacht. Es sind dies die Vorgänge, welche bei dem im Grossbetriebe gebrauchten Salzverfahren der Vietsbohnen stattfinden, vermöge deren die Früchte haltbar werden. Nach den Beobachtungen des Verf. beruhen dieselben

1) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1898. S. 123. 2) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1898. S. 123. 3) Annali di Farmacolog. e Chim. 1898. 197.
4) Apoth. Ztg. 1898. 1. 5) Centralbl. f. Bacteriolog. II. 1898.

auf einer regelrechten Gährung, welche die leicht zersetzlichen Bestandtheile der Bohnen in kurzer Zeit vernichtet, bedingt durch verschiedenartige Mikroorganismen, hauptsächlich Spross- und Spaltpilze unter Einfluss des zugesetzten Salzes.

Ueber das Olivenöl in Conserven. Bei der Prüfung des zur Herstellung von Conserven benutzten Olivenöls auf seine Reinheit muss man nach einer Mittheilung von P. Carles[1]) äusserst vorsichtig in der Beurtheilung sein. Verf. fand, dass absolut reines Olivenöl bei längerer Berührung mit Oelsardinen seine Eigenschaften vollständig verändert und den Eindruck einer Verfälschung mit Fischöl erwecken kann. So wurde in einem Falle das spec. Gew. und die Jodzahl von 83 auf 89 erhöht. Das Fett des Fischkörpers geht anscheinlich in das umgebende Olivenöl über.

Der Zinkgehalt des in Deutschland getrockneten Obstes ist neuerdings von P. Kulisch[2]) bestimmt worden. Da in Deutschland in allen neueren, nach amerikanischen Vorbildern gebauten Dörrapparaten gleichfalls Horden mit verzinktem Drahtnetz Verwendung finden, so kann es kaum Wunder nehmen, wenn auch in unseren heimischen Dörrproducten Zinksalze in gewissen Mengen sich finden, wie Verf. an allen bisher von ihm geprüften Proben feststellen konnte. Er benutzte zu seinen Untersuchungen Ringäpfel, Aepfelstücke und Birnenschnitzel und fand in denselben 0,020 (Birnenschnitzel) bis zu 0,031 g (Aepfelscheiben) Zink.

Die Untersuchung der Früchte erfolgt derart, dass dieselben zunächst in geräumigen Platinschalen vorsichtig verkohlt wurden. Die mit verdünnter Salpetersäure ausgelaugte Kohle wurde vollständig verascht und gleichfalls in Salpetersäure gelöst. Nach dem Eindampfen wurde mit heisser verdünnter Salzsäure aufgenommen mit Schwefelwasserstoff gefällt, das Filtrat nach Uebersättigung mit Ammoniak mit Schwefelammonium behandelt. Der dabei erhaltene Niederschlag wurde nach dem Auswaschen in Salpetersäure gelöst und aus der Lösung nach dem Neutralisiren Eisen, Thonerde und Phosphorsäure gefällt. Aus dem essigsauren Filtrat wurde zum Schluss das Zink durch Schwefelwasserstoff niedergeschlagen und als Zinkoxyd gewogen.

In Frankfurt a. M. werden *amerikanische Ringäpfel*, die unter 100 mg Zink (Zn) pro 1 kg enthalten, wie Popp und Becker[3]) berichten, im Einvernehmen mit dem Kreisphysikus nicht beanstandet.

In Erbsensuppe von Siegmund Kassel, Wien, fanden M. und A. Jolles[4]) 14,57 % Wasser, 11,12 %, Stickstoffsubstanz, 16,29 % Fett, 31,62 % Stärke, 21,25 sonstige N-freie Extractivstoffe, 2,79 % Asche, 2,16 % Cellulose; Rancidität des Fettes 9,9°.

Kupfergehalt der Reineclauden. In frischen Reineclauden fand A. Bömer[5]) kein Kupfer, in dem entsteinten Fruchtfleische von eingemachten Früchten aber 0,71 mg im Kilogramm.

Getreide, Mehl, Brod, Backwaaren.

Den Feinheitsgrad der Mehle hatte V. Vedrödi[6]) vorgeschlagen, nach dem Aschengehalt der Mehle zu bestimmen. S. Cerkez[7]) hielt diesen Vorschlag für sehr nachtheilig für Mühlen, die mit Mühlsteinen arbeiten, da schon einige Centigramme des

1) Journ. de Pharm. et de Ch. 1898. VII. 139. 2) Ztschr. f. angew. Chem. 1898. 44. 3) Chem. Ztg. 1898. S. 379. 4) Chem. Ztg. 1898. S. 455. 5) Jahrb. d. deutsch. landw. Gesellsch. 1897. 290. 6) Ztschr. f. angew. Chem. 1893. S. 691. 7) Ztschr. f. anal. Chem. 1895. S. 663.

von den Mühlsteinen herrührenden Sandes hinreichten, um ein Mehl bezüglich der Feinheit um einige Nummern niedriger zu setzen. Er schlug vor, statt der Asche den Oelgehalt des Mehles als Grundlage für die Nummerirung zu benutzen. V. Vedrödi[1]) hat nun neuerdings 56 Mehlarten nach beiden Methoden untersucht und gefunden, dass der Sand der Mühlsteine auf den Aschengehalt der Mehle keinen Einfluss ausübt. Eine Uebereinstimmung der Feinheitsnummer der Mehle mit der von Cerkez kam in 33,9 %, mit der von Vedrödi in 71,4 % vor.

Der Bundesrath hat in seiner Sitzung vom 21. October 1897 beschlossen, dass *die Grenzzahlen des zulässigen Aschengehalts für Mehl,* welches mit dem Anspruch auf Zollnachlass oder auf Ertheilung eines Einfuhrscheines zur Ausfuhr angemeldet wird, im Anschluss an die neuen Mustertypen bis auf weiteres in der Trockensubstanz für Weizenmehl auf 2,65 %, für Roggenmehl auf 1,87 % festgesetzt werden. Eine Prüfung der Mehle bezüglich ihres Aschengehalts in der lufttrockenen Substanz findet nicht mehr statt.

Die Analyse des Mehles; von H. Marcel Arpin[2]). Verf. besprach in einem Vortrage die bekannten Methoden zur Bestimmung des Wassers, des Klebers, des Fettes der Asche, der Acidität, fremder Bestandtheile und des Handelswerthes des Mehles. Zur Bestimmung des letzteren wurde in der dem Vortrage sich anschliessenden Discussion das von Leneuf angewandte Verfahren als sehr zuverlässig hingestellt. Leneuf verknetet 40 g Mehl mit 20 g Wasser und formt aus dem Teig eine Kugel, deren Höhe sofort und nach 3 Tagen nochmals gemessen wird. Die erhaltenen Zahlen werden mit denen verglichen, welche auf gleiche Weise bei einem als Norm dienenden Mehle erhalten wurden.

Eine schnelle polarimetrische Methode zur Bestimmung der Stärke in Mehl u. s. w. nach Dowzard[3]) beruht auf der Hydrolyse der Stärke durch Malzextract und Messung der Drehung:

Man rührt 1 g Mehl mit etwas kaltem Wasser an, setzt 35 cc siedendes Wasser zu, kocht $^1/_2$ Minute, kühlt auf 48° ab und versetzt mit 20 cc einer mit Kaolin geklärten und filtrirten Lösung von 50 g Malzextract in 500 cc Wasser. Man hält die Mischung 20 Minuten auf 48°, kocht auf und filtrirt. Man muss die Drehung der auf gleiche Weise behandelten Malzextractlösung und des in der Stärke enthaltenden Dextrins abziehen. Um letztere zu bestimmen, verkleistert man 1 g Mehl, füllt mit Wasser auf 100 cc auf, giebt 1 g Kaolin zu, kocht auf und filtrirt durch ein trocknes Filter. Nach Abzug der Drehung des Malzextractes und des Dextrins erhält man die Drehung der Inversionsproducte der Stärke. Die Drehung der Inversionsproducte von 1 g Stärke in 100 cc ist + 8° 7′ und entspricht 14,4 Theilstrichen der Zuckerscala. Nach den Beleganalysen ist die Methode fehlerfrei.

Stärkebestimmung im Mehl; von Baudry[4]). Verf. schlug auf dem 2. intern. Congress für angew. Chemie vor, als Stärke nur denjenigen Theil der Handelsstärke anzusehen, welcher durch

1) Ztschr. f. anal. Chem. 1898. S. 87. 2) Ztschr. angew. Chem. 1898. 113.
3) Chem. Centralbl. 1898. I. 15. 4) Ztschr. f. angew. Chem. 1898. 247.

Erwärmen in Salicylsäurelösung (4 g im l) löslich ist. Die Lösung wird filtrirt und der Rückstand (die Cellulose) nach dem Trocknen gewogen. Der Vorschlag wurde vom Congress angenommen, da die Resultate mit denen nach der Diastasemethode gewonnenen, übereinstimmen, die Ausführung aber eine bedeutend einfachere ist.

Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Stärke in Getreidesamen. Die bisher üblichen Methoden leiden nach L. Lindet[1]) an dem Uebelstande, dass sie die in den Samen enthaltenen anderen löslichen Kohlenhydrate, besonders die Zuckerarten, nicht berücksichtigen, da ihre Entfernung durch Wasser eine Reaction der selbst in noch nicht gekeimten Samen vorhandenen Diastase hervorruft. Die Benutzung von Alkohol, durch welchen man zwar die Zuckerarten entfernen kann, ist ausgeschlossen, weil derselbe Gummiarten in Lösung bringt. Verf. schlägt deshalb vor, in den zerstossenen Samen die Stärkekügelchen mittelst einer salzsauren Pepsinlösung von dem einschliessenden Klebernetze zu befreien, aus dem auseinanderfallenden Samen die Stärke durch Kneten und Sieben zu sammeln und nach den gewöhnlichen Methoden zu bestimmen. Die Ausführung des Verfahrens gestaltet sich folgendermaassen:

Ungefähr 10 g zerstossener Samen werden mit einer 2 °/₀ Pepsin und 1,5 °/₀ Salzsäure enthaltenden Lösung 24 Stunden bei 40 bis 50° C. unter häufigem Umschütteln behandelt. Dann bringt man das Ganze auf ein Seidensieb, welches, in Form eines Säckchens zusammengefaltet, zu wiederholten Malen in frisches Wasser getaucht wird, bis keine Stärke mehr ausgewaschen wird. Um die Einwirkung von Amylobacter-Bacillen zu verhüten, setzt man etwas Formaldehyd hinzu und sammelt die Stärke auf gewogenem Filter. Die schwierige Filtration lässt sich durch Zusatz einer bekannten Gewichtsmenge an gewaschenem und calcinirtem Bimstein zum Filterinhalt beschleunigen. Man trocknet anfangs bei 50°, schliesslich bei 105° und wägt. Verf. empfiehlt die Methode besonders zur Analyse zuckerreicher Samen und des in der Bierbrauerei benutzten Malzes.

Ueber eine einfache Unterscheidungsweise von Gersten- und Haferspelzen; von A. Emmerling[2]).

Beitrag zum Studium der Eiweissstoffe der Leguminosen und Cerealienmehle; von E. Fleurent[3]).

Die Constitution des Klebers der verschiedenen Getreide und der Einfluss derselben auf den Backwerth der Mehle; von E. Fleurent[4]).

Ueber die Einwirkung frischer Kleie auf alte Mehle berichtete Balland[5]). Ungebeuteltes, schlecht gewordenes Mehl lässt sich durch einfaches Beuteln soweit reinigen, dass der gesiebte Antheil noch leidlich verwendbar ist, während der Rückstand die Gesammtmenge der unangenehm riechenden und schlecht schmeckenden Stoffe enthält und zugleich einen höheren Säuregehalt zeigt, wie das durchgebeutelte Mehl. Aus den Versuchen des Verf. ist nun zu entnehmen, dass eine Verbesserung des schlecht gewordenen Mehles sich in noch wirksamere und vortheilhafterer Weise erzielen lässt, wenn man dem betreffenden alten Mehl eine gewisse Menge frischer Kleie hinzufügt und diese Mischung eine Zeitlang sich selbst überlässt, um dann

1) Ztschr. f. angew. Chem. 1898. 166. 2) Landw. Vers.-Stat. 1898. 50. 1—4. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- und Genussmittel 1898. 502.
3) Compt. rend. 126. 1374. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussmittel 1898. 503. 4) Ztschr. f. ang. Chem. 1898. 164. 5) Journ. de Pharm. et de Chim. (6) IX. 52—55.

beide Theile durch Beuteln wieder von einander zu trennen. So wurde z. B. ein 4 Jahre altes und für den Consum augenscheinlich nicht mehr verwendbares, körnig gewordenes Mehl, von unangenehmem Geruch und scharfem, sehr anhaltenden Geschmack durch 6tägige Einwirkung von $^1/_3$ seines Gewichtes an frischer Kleie und darauffolgender Beutelung wieder geniessbar gemacht. Der Säuregehalt war von 0,25 auf 0,18 % gefallen. Die verwendete frische Kleie besass jetzt im Gegensatz zum Mehl einen abscheulichen Geruch und Geschmack; ihr Säuregehalt war von 0,03 auf 0,118 % gestiegen. Dieses Verfahren kommt seit 1894 in verschiedenen Betrieben mit weit besserem Erfolge zur Anwendung, als die einfache Mischung des alten Mehles mit frischem Fabrikat, da im letzteren Falle die Mängel des alten Mehles nicht beseitigt, sondern nur verdünnt werden.

Ueber Klebermehle des Handels sprach auf der British Pharm. Conference V. Fielden[1]) indem er die in Gross-Britannien hergestellten für Zuckerkranke zur Brotbereitung empfohlenen Ersatzmittel des Mehles kritisch beleuchtete. Die Anregung hierzu gab ihm ein zur Untersuchung übergebenes Muster von Klebermehl, welches zum allergrössten Theile aus Stärkemehl bestand. Zur Untersuchung wurden 10 g des Mehles in einem Beutel aus Musselin in fliessendem Wasser solange gewaschen, bis eine Probe des Mehles mit Jodtinctur keine Bläuung mehr gab. Die plastische Masse wurde alsdann zur Bestimmung des Trockenrückstandes in einer tarirten Schale getrocknet. Die Stärke wurde durch Ueberführen in Zucker durch vierstündiges Kochen von 2,0 Mehl mit 20 cc Schwefelsäure und 200 cc Wasser und Ermitteln des Zuckergehaltes mittelst Fehlingscher Lösung bestimmt, während in einem anderen Muster des Mehles der Zuckergehalt ermittelt wurde. Auf diese Weise fand Fielden in vier Mustern 60—75 % Kleber und 7,6—16,7 % Stärke plus Zucker, während ein fünftes Muster nur 8,5 % Kleber aber 68,8 % Stärke plus Zucker enthielt. Dieses Muster stammte aus Amerika und war als „roher Kleber" bezeichnet; da gewöhnliches Weizenmehl 8—12 % Kleber enthält, bietet jenes „Klebermehl" dem Diabetiker keinen Vortheil. Der Verf. erinnert bei dieser Gelegenheit an eine jüngst erschienene Arbeit von Kraus jun., nach welcher von 19 untersuchten Nährmitteln für Diabetiker nur fünf weniger als 30 %, die übrigen bis zu 60 % Kohlehydrate enthielten.

Zum Nachweis von Sägespänen im Mehl hat Le Roy[2]) die Farbreactionen herangezogen, welche Cellulose mit verschiedenen Körpern, wie Orcin, Amidol, Dimethylparaphenylendiamin und Phloroglucin giebt. Phloroglucin in alkoholischen Lösungen, stark angesäuert mit Phosphorsäure, hat dem Verf. ausgezeichnete Resultate gegeben. Wenn man mit einer solchen Lösung das verdächtige Mehl tränkt, so zeigt sich nach gelindem Erhitzen eine intensive carminrothe Färbung an den Sägespänenpartikelchen. Die vom Korn selbst herrührenden Cellulosestoffe werden gar nicht oder kaum gefärbt, namentlich zuerst; die Stärkepartikelchen bleiben farblos. Die Beobachtung kann mit blossem Auge oder besser mit einer starken Lupe erfolgen.

---

1) Pharm. Journ. 1898. Aug. 2) Chem. Ztg. 1898. S. 31.

Ueber die Ergotinbestimmung im Mehl. Ein Mehl mit höchstens 0,2 % Mutterkorngehalt gab einen so stark rosa gefärbten alkoholischen Auszug, wie sonst Mehl mit 1 % Mutterkorn. Wie A. Miller[1]) fand, enthielt das Mehl Abfälle von der Spelze, die eine blaugrüne Farbe zeigten und sich bei Alkoholbehandlung und Säurezusatz roth färbten. Nur concentrirte Auszüge des Mutterkorns heben sich durch ihre mehr feurig rothe Farbe von dem Rosenroth der Spelzenauszüge ab.

Ueber *Verfälschung von Weizenmehl in Frankreich* hat Colin[2]) eine sehr ausführliche Studie veröffentlicht. In Frankreich scheint namentlich der Zusatz von Reismehl in hohem Grade zugenommen zu haben, nachdem der Reis der Kolonien zollfreie Einfuhr findet. Dass die charakteristischen Konglomerate scharfkantiger Körner der Reisstärke das beste Erkennungsmittel abgeben und dass die Verwechslung dieser mit Aleuron, auf welche Colin hinweist, leicht durch das verschiedene Verhalten gegen Jodtinctur und Cochenilletinctur vermieden wird, darf bei uns als bekannt vorausgesetzt werden. Interessant ist die in dem Aufsatze befindliche Angabe, dass Guérin in den Körnern von Lolium temulentum einen Pilz als sehr häufig vorkommend bezeichnet, dessen Hyphen sich mit sog. Bleu de coton blau färben, wodurch man ihn auch im lolchhaltigem Mehl nachweisen könnte.

Ueber eine qualitative und quantitative Bestimmung von Weizenmehl im Roggenmehl. Auf die Beobachtung, dass Roggenmehl durch einstündiges Digeriren mit Wasser bei 62,5 bis 63° C. fast völlig gelöst wird, so dass bei der mikroscopischen Untersuchung entweder gar keine oder doch nur wenige Stärkekörner gefunden werden, die aber grösstentheils keinen dunklen Rand zeigen, während die Stärkekörner des Weizenmehls unter gleichen Bedingungen zwar auch gequollen aber fast alle mit dunklem Rande erscheinen, hat S. Weinwurm[3]) eine Methode gegründet, welche sogar erlaubt, aus der Zahl der einen dunklen Rand zeigenden Körner einen Schluss auf die Menge des zugesetzten Weizenmehles zu ziehen: 2 g Mehl werden mit 200 cc Wasser eine Stunde lang bei 62,5 bis 63° digerirt. Dann nimmt man mehrere möglichst gleich grosse Tropfen, breitet dieselben gleichmässig auf dem Objectträger aus und zählt an 20 Stellen des Deckglases die Stärkekörner mit dunklem Rande. Es lässt sich ein Zusatz von 5 pCt. Weizenmehl noch mit voller Sicherheit erkennen. Beim Zählen der Stärkekörner berücksichtigt man nur die einzeln liegenden, vernachlässigt hingegen die noch vom Endosperm umschlossenen, da diese sich mehr oder weniger der Verkleisterung entziehen.

Eichelmehl enthaltendes Weizenmehl. Ueber eine seltene Verunreinigung von Weizenmehl berichtete Gustav Tardieu[4]), welchem von einem Landwirthe eine Probe Mehl und ein daraus hergestelltes Brot zur Untersuchung übergeben worden war. Während das Mehl ganz normales Aussehen besass, zeigte das Brot auf dem Anschnitt eine fast schwarze Farbe. Das gleiche Aussehen besass ein Brot, welches Verf. von seinem eigenen Bäcker

1) Rev. intern Fals XI 20. 1—2 d. chem. Centralbl. I 1898. S. 641.
2) Journ. de Pharm. VIII S. 97. 150. 200. 3) Ztsch. f. Unters. der Nahr- u. Genussm. 1898. 98. 4) Rép. de Pharm. 1898. 390.

aus dem fraglichen Mehl anfertigen liess. Als Ursache dieser auffallenden Erscheinung entdeckte er durch mikroscopische Untersuchung die Anwesenheit von Eichelstärke, ein Befund, der dadurch seine volle Bestätigung fand, dass ein selbst hergestelltes Gemisch von reinem Weizenmehl mit gemahlenen Eicheln ein Brot von gleicher Beschaffenheit lieferte.

Flourine (vom engl. „flour“ = feines Mehl) ist ein Maispräparat, welches die Amerikaner zum Fälschen des von ihnen nach Europa eingeführten „reinen Weizenmehles“ verwenden. Der Nachweis von Maismehl bietet mikroscopisch, wenn die charakteristischen Maisstärkekörner nicht gequollen sind, keine Schwierigkeit.

In Linsenmehl von Gebrüder Broemel in Hamburg, welches als Suppenmehl verwendet werden soll, fand A. Bömer[1]) 22,63 % Wasser, 26,73 % Protein, 3,01 % Fett, 48,0 % stickstofffreie Extractstoffe, 2,02 % Rohfaser und 2,61 % Asche. Das Mehl hat demnach einen Fettzusatz erhalten. Es ist in Dosen mit Abhebedeckel für den Seetransport gut geeignet.

Den Nährwerth von Roggenbrot und Weizenbrot hat Poda[2]) auf Grund von Stoffwechselversuchen verglichen. Seine Untersuchungen haben bestätigt, dass bei Genuss von Roggenbrot erheblich mehr Koth gebildet wird, insbesondere ganz bedeutend mehr stickstoffhaltige Substanzen mit dem Koth ausgeschieden werden als bei Aufnahme von Weizenbrot, d. h. Roggenbrot wird „schlechter ausgenützt“ als Weizenbrot. Es empfiehlt sich desshalb, überall wo man diese „schlechte Ausnützung“ verhüten will, wo aber wegen des hohen Preises des Weizenmehles dessen ausschliessliche Verwendung ausgeschlossen ist, dem Roggenbrot die billigeren („hinteren“, dunkleren) Sorten Weizenmehl zuzusetzen. Es ist daher ganz besonders anzurathen, dass der in Deutschland schon bei einigen Armeekorps geübte Brauch, Kommisbrot aus einem Gemisch von Roggen- und Weizenmehl herzustellen, im Interesse einer zweckmässigeren Ernährung der Soldaten verallgemeinert wird.

Das Integral-Schrotbrot; von A. Celli[3]).

Fadenziehendes Brot bekam Reinsch-Altona[4]) im August 1897 zur Untersuchung. Das Brot besass einen widerlichen, süsslich-aromatischen Geruch und enthielt eine Reincultur des Bac. mesentericus vulg. Flügge. Aus dem Rest des zur Verwendung gelangten Mehles konnte derselbe Mikroorganismus, sowie eine zweite, ebenfalls zur Gruppe des Kartoffelbacillus gehörende Art, isolirt werden; in der Hefe waren ähnliche Bacillen nicht nachweisbar.

Ueber *fadenziehendes Brot* berichtete auch M. Holz[5]), wie auch J. Vogel[6]).

In Brotproben mit Alaunzusatz fand A. Lam-Rotterdam[7]) 109, 137, 148, 100, 218, 191 mg Kalialaun pro 100 g Brot.

Ebenso fand Lam Alaun in Kuchen und zwar bis zu 487 mg in 100 g Substanz.

Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Rohfaser in Futter- und Nahrungsmitteln hat J. Koenig[8]) ausgearbeitet. Dasselbe liefert eine nahezu pentosanfreie Rohfaser. 3 g lufttrockene Substanz werden in einer trockenen

---

Jahresber. d. deutsch-landwirtsch. Ges. 1897. S. 293. 2) Ztschr. f. Untersuch. der Nahr- u. Genussm. 1898. No. 7. 3) L'Uff. san. 1898. 11. 3. 121; Ztschr. f. Unters. d. Nahr- u. Genussm. 1898. 505. 4) Chem. Ztg. 1898. S. 604. 5) Apoth. Ztg. 1898. 107. 6) Ztschr. f. Hyg. 1897. 398. Ztschr. für Unters. d. Nahr- u. Genussm. 1898. 346. 7) Chem. Ztg. 1898. S. 309. 8) Ztschr. f. Unters. d. Nahr- u. Genussm. 1898. 3.

Porcellanschale von 500 ccm Inhalt mit 200 cc Glycerin vom spez. Gew. 1,230, welches im Liter 20 cc konzentrirte Schwefelsäure enthält, versetzt und in einem Dampftopfe 1 Stunde lang genau auf 137°, also bei 3 Atmosphären, erhitzt. Darauf lässt man nach Entfernung der Flamme auf 80—100° erkalten, nimmt die Schaale heraus und filtrirt nach dem Verdünnen mit 200—250 cc siedend heissem Wasser sofort durch ein Asbestfilter oder einen Gooch-Tiegel. Die Temperatur von 80—90° ist notwendig, damit die Filtration flott von statten geht. Man wäscht mit 300—400 cc siedendem Wasser, dann mit 500 cc erwärmtem Alkohol von 93 Vol.-Proc. und zuletzt mit einem warmen Gemisch von Aether und Alkohol aus, bis das Filtrat völlig farblos ist, trocknet, wiegt, verascht und wiegt von neuem. Die Differenz ist aschefreie Rohfaser. Ist ein Dampftopf nicht vorhanden, dann werden 3 g lufttrockene Substanz in einem 600 cc fassenden Kolben von Schottschem Glase, wie er für die Stickstoffbestimmungen nach Kjeldahl gebraucht wird, mit 200 cc Glycerinschwefelsäure übergossen und nach dem Mischen am Rückflusskühler über einer Asbestplatte genau 1 Stunde im Sieden gehalten. Der Kolben ist dabei vor einer Berührung durch die Flamme sorgfältig zu schützen. Wenn die Flüssigkeit die Temperatur von 120—130° erreicht, beginnt sie meistens stark zu schäumen; man muss alsdann auch später beim Sieden einige Male umschwenken. Ein Ueberschäumen findet aber, wenn die starke Schaumbildung vorüber ist, nicht statt. Nach einstündigem Kochen verfährt man wie oben. Zu achten ist darauf, dass man ein Glycerin von genau 1,230 spez. Gew. hat. Es darf daher auch die Glycerinschwefelsäure nicht zu lange aufbewahrt werden.

Ueber Sitos berichtete Ettore Cappelletti[1]). Das Sitos wird dargestellt, indem man das Weizenkorn (von Triticum durum) der Länge nach in zwei gleiche Teile spaltet und dann einem besonderen Enthülsungsverfahren unterwirft. Infolgedessen behält es fast völlig seine Nährgewebe und verliert nur diejenigen seiner äussersten Schale. Wie die chemische Untersuchung zeigte, bestand das Sitos aus 14,0 % Wasser, 11,67 % Stickstoffsubstanz, 0,61 % Fett, 72,60 % Kohlenhydrate und Rohfaser und 1,12 % Asche. Verf. hat das Sitos im Vergleich zu Reis und Paste (Maccaroni, Nudeln u. dergl.) auf Ausnutzungsfähigkeit untersucht, wobei er fand, dass die N-Substanz der Paste am besten, weniger die des Sitos und am schlechtesten die des Reises assimilirt wird. Der Verlust beträgt bei Paste 13,07, beim Sitos 21,26 %, beim Reis 30,70 %. Von den Kohlenhydraten werden am meisten in der Paste, dann im Reis, am wenigsten im Sitos aufgenommen; dagegen werden die Salze am besten in der Paste, dann im Sitos und am wenigsten beim Reis ausgenutzt. Für die Ernährung verdient die Paste vor dem Sitos und dem Reis den Vorzug, während bezüglich des Versandes und der Aufbewahrung — auch im gekochten Zustande — das Sitos vor Reis und Paste steht.

Die Verarbeitung von Sorghumarten auf weisse Stärke und Nebenproducte betrifft ein Carl Dobrin in Berlin zugesprochenes Patent (D. R.-P. 94954). Die Körner der Sorghumarten, welche sich auch in den deutschen Colonien in grosser Menge finden, konnte man bisher nicht auf Stärke verarbeiten, weil diese, nach dem gebräuchlichen Verfahren dargestellt, hartnäckig einen den Körnern anhaftenden tiefrothen oder rothgelben Farbstoff zurückhält. Nach dem neuen Verfahren werden die ganzen oder gebrochenen Körner mit einer verdünnten Lösung von Alkalisuperoxyd oder Wasserstoffsuperoxyd und Alkalihydrat behandelt, dann mit Wasser gewaschen und mit Säure oder Natriumbisulfat behandelt, worauf die Stärke und die Rinde in üblicher Weise, z. B. durch Schlämmen oder Sieben, von einander getrennt werden. Vereinigt man die erhaltene alkalische, tiefbraun gefärbte Lauge mit der sauren Lauge, so fällt ein Niederschlag von Kleber, welcher durch das Alkali aus dem Rohstoff extrahirt war und als Viehfutter oder als stickstoffhaltiges Düngemittel benutzt werden kann.

---

1) Ztschr. f. Unters. der Nahr- u. Genussm. 1898. S. 384.

Ein gebäckähnliches Nährpräparat, das frei von Kohlenhydraten ist, erhält man nach einem Arthur Liebrecht in Breslau patentirten Verfahren (D. R.-P. 94406), wenn man Caseïn bezw. Paracaseïn oder auch Caseïnsalze mit thierischem oder pflanzlichem Fett innig mischt und alsdann höheren Temperaturen (z. B. etwa 150 bis 200° C.) aussetzt. Es hat das Aussehen von Mehlgebäck, mit welchem es auch im Geschmack eine grosse Aehnlichkeit besitzt.

Herstellung eines Nahrungsmittels aus Magermilch und mehlartigen Substanzen. Magermilch wird mit mehlartigen Substanzen innig vermischt, hierauf das Kaseïn der Milch coaguliert und das entstandene Gemenge von coaguliertem Kaseïn und Mehl von der Molke befreit. Durch den Mehlzusatz wird infolge der feinen, gleichmässigen Vertheilung des Mehles in der Käsemasse das Zusammenbacken des Kaseïns bei der Coagulation vermieden und ein lockeres, leicht verdauliches Product erhalten. D. R.-P. 98322. A. Bernstein, Berlin. [1])

Fruchtsäfte.

Ein sonderbares Verfahren zum *Sterilisieren von Fruchtsäften* ist in Amerika John C. Pennington patentiert worden. [2]). Dasselbe besteht darin, dass man in einem besonders konstruierten Gefässe in den Saft schweflige Säure bringt, absetzen lässt, so dass Keime, Sporen etc. vernichtet werden, dann die schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydirt und letztere durch Baryt fällt.

Himbeersirup beanstandete Wilh. Schulte [3]) im Laufe des letzten Jahres 6 mal in Bochum. 4 Säfte bestanden aus Stärkesirup, Saccharin und einem rothen Theerfarbstoff, in 2 Fällen war eines dieser Ersatzmittel angewendet worden.

Beiträge zur Kenntnis der chemischen Zusammensetzung von Säften verschiedener Stachelbeer-, Johannisbeer- und Erdbeer-Sorten; von Albert Einecke. [4])

Zucker und andere Süssstoffe.

Identitätsreactionen der gebräuchlichsten Süssstoffe. Nachdem am 1. October d. J. das Gesetz, betreffend den Verkehr mit künstlichen Süssstoffen, in Kraft getreten ist, wird die schnelle Feststellung künstlicher und natürlicher Süsse in der Praxis öfter wünschenswerth erscheinen als bisher. Es wird sich dabei in der Regel nur um die Erkennung oder Unterscheidung folgender Versüssungsmittel handeln: Rohrzucker, Traubenzucker (Stärkezucker), Honigzucker, Malzzucker, Milchzucker, Milchinvertzucker, Süssholzzucker, Glycerin und Saccharin. Alle diese Stoffe finden in der Technik und z. Th. auch in der pharmaceutischen Praxis Anwendung. Doch dürften nur Saccharin, Glycerin und das als Süssholzzucker bezeichnete Glycyrrhizin als Surrogate im Sinne des oben erwähnten Gesetzes zu betrachten sein. Zur Unterscheidung und Erkennung dieser gebräuchlichsten Süssstoffe wendet Gawalowski [5]) folgende theils bekannte, theils neue Reagentien und Methoden an:

---

1) Durch Chem.-Ztg. 1898, S. 715. 2) ebd. 1898. 63. 3) ebd. 1898. S. 526. 4) Apoth. Ztg. 1898. S. 111. 5) Ztschr. d. Oesterr. Apoth.-V. 1898. 32.

I. Die betreffende Süssstofflösung wird mit einer schwach spirituösen α-Naphthollösung überschichtet und hierauf mit einigen Tropfen conzentrirter Schwefelsäure versetzt. Dabei beobachtet man, ob an der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten eine Färbung (Zonenreaction) eintritt. Da die violette Naphtholreaction bei Saccharose und Maltose eintritt, ist selbe nicht, wie bisher üblich gewesen, als ausschliesslicher Nachweis von Saccharose anzusehen. Eine bernsteingelbe Zone ist für Laevulose und Lactose identificirend. II. Die von Baudouin speciell für den Nachweis von Sesamöl in Speiseölen empfohlene Methode hat G. dahin abgeändert, dass 2 Th. notorisch echtes Sesamöl und 2 Th. chemisch reine (wasserhelle) conzentrirte Salzsäure mit 1 Th. des Süssstoffes geschüttelt werden. Die untenstehende Säureschicht nimmt bei einigen Süssstoffen eine charakteristische Färbung an, welche besonders für Milchinvertzucker charakteristisch ist. III. Der wässrigen Süssstofflösung wird etwas basisches Wismuthnitrat und Soda zugesetzt, worauf man erwärmt und: a) die etwaige Veränderung des weissen Bodensatzes, b) die Färbung der überstehenden Lösung beobachtet. (Diese von Böttger speciell für den Nachweis von Glucose ausgearbeitete Methode hat Verf. auch auf Maltosenachweis ausgedehnt und ist selbe demnach nunmehr nicht als ausschliessliches Glucosereagens aufzufassen.) IV. Gleiche Theile wässriger Süssstofflösung und einer 100:10 gestellten wässrigen Ammoniummolybdatlösung werden in einem Proberöhrchen bis fast zum Aufkochen erhitzt, mit einem Baumwollbausch gegen Staubeinfall geschützt und bei Seite gestellt. Dieses Molybdänreagens weist die Laevulose nach. Diese ursprünglich nur für den Nachweis von Glykose (d. i. Invertzucker, Gemische von Dextrose und Laevulose) ausgearbeitete Methode hat Verf. auch auf ihr Verhalten zu anderen Zuckerarten und sonstigen Süssstoffen geprüft und zur Anwendung gebracht. V. Als weitere Identitätsreaction gilt das bekannte Verhalten der Zuckerarten zum polarisirten Lichtstrahl.

Rohrzucker (Saccharose) giebt nach I behandelt violette Zone; nach II himbeerrothe Unterschicht. *Traubenzucker* (Dextrose) giebt nach III schwarzen Bodensatz. *Honigzucker* (Laevulose) giebt nach III schwarzen Bodensatz, nach I bernsteingelbe Zone, nach IV kornblumenblaue Färbung, nach II himbeerrothe Unterschicht und polarisirt (V) links zum Unterschiede aller anderen obigen und noch folgenden, rechts drehenden Zuckerarten (mit Ausschluss der drei letzterwähnten Surrogate). *Malzzucker* (Maltose) giebt nach I tiefviolette Zone, nach III intensiv gelbe Färbung der überstehenden Lösung. *Milchzucker* (Laktose) giebt nach I eine bernsteingelbe Zone. *Milchinvertzucker* (Galaktose) giebt nach II eine citronengelbe Unterschicht. *Süssholzzucker* (Glycyrrhizin-Ammon), der eigentliche, die Süsse des Succus liquiritiae bedingende Bestandtheil, verhält sich wahrscheinlich gegen alle obigen Reagentien indifferent (Verf. konnte dies nicht genau konstatiren, da er kein entfärbtes Präparat beschaffen konnte), scheint jedoch optisch aktiv zu sein. *Saccharin,* und zwar das lösliche Natriumsalz, giebt nach II eine milchweisse, kristallinisch erstarrende, am Lichte grünlich fluoreszirende Unterschicht und scheint optisch activ zu sein. *Glycerin* giebt nach I eine schwach grünliche Zone, verhält sich sonst gegen alle obigen Reagentien indifferent und ist auch optisch inaktiv.

Ueber die Aschenbestimmung in Zucker und zuckerreichen Flüssigkeiten (Süssweine etc.); von G. Morpurgo[1]). Um innerhalb einer halben Stunde eine reine weisse Asche aus Verdampfungsrückständen mit bis zu 5 g Zucker

1) Chem.-Ztg. 1898. 257. Ztschr. f. Unters. d. Nahr- u. Genussm. 1898. 702.

zu erhalten, löst man denselben in einer Platinschale mit etwa $^1/_3$ seines Volumens Wasserstoffsuperoxyd und verdunstet auf offener Flamme bis die Masse trocken und braun geworden ist. Nach wiederholtem Auftröpfeln von Wasserstoffsuperoxyd und Trocknen der Masse lässt sich dieselbe leicht verkohlen und durch leichtes Glühen in der Schale veraschen. Bisweilen ist es nothwendig, noch kohlige Stellen mit Wasserstoffsuperoxyd zu benetzen. Auch zum Veraschen von Drogen ist diese Methode von Vorteil. Das Wasserstoffsuperoxyd muss ohne Rückstand flüchtig sein.

Ueber die Zulässigkeit von Stärkesirup zur Darstellung von Nahrungs- und Genussmitteln sprachen sich Fresenius und Mayrhofer auf dee Jahresversammlung der Freien Vereinigung bayer. Vertr. d. angew. Chemie in Speyer dahin aus: Der Anwendung des Stärkezuckers bei Herstellung von Nahrungs- und Genussmitteln stehen nach dem heutigen Stande der Wissenschaft hygienische Bedenken nicht entgegen. Eine Beanstandung eines Nahrungs- und Genussmittels wegen Vorhandensein von auch erheblichen Mengen Stärkesirup ist nicht ohne Weiteres gerechtfertigt, sondern sie muss eine besondere Begründung haben, wie z. B. beim Wein wegen des durch die Extractvermehrung gerechtfertigten gesetzlichen Verbotes, wie beim Bier in Ländern, die keine Malzsurrogate erlauben usw. Ob und in wie weit eine Deklarationspflicht besteht, ist zwar eine juristische Frage, dieselbe kann aber nur auf Grund sachverständiger Gutachten entschieden werden. Bei Abgabe derselben ist eine wesentliche Forderung, dass die in der betreffenden Nahrungsmittelbranche obwaltenden Verhältnisse eingehend gewürdigt werden. Uebrigens giebt es in der Praxis zahlreiche Fälle, in denen die Anwendung des Stärkezuckers gar nicht zu umgehen ist, z. B. bei der Darstellung von Fondants, Karamellen und Pralinées. Es liegt hier also durchaus nicht nur die Absicht zu Grunde, ein billigeres Produkt an Stelle eines theureren zu verwerthen, nur wäre es nach Mayrhofer erwünscht, dass für bessere derartige Waaren eine Höchstgrenze für Stärkezucker festgestellt würde.

Bestimmung des Wassers in Invertzucker; von L. T. Thorne und E. H. Jeffers[1]).

Zur Verwendung des Saccharins bei der Herstellung von Lebensmitteln, insbesondere von Malzbieren; von B. Alexander-Katz.[2])

Zum *Nachweis von Saccharin im Rüben- oder Rohrzucker* schlägt Gawalowski[3]) folgendes einfache Verfahren vor; Der Zucker oder Sirup wird mit höchstprozentigem Alkohol ausgeschüttelt, die Alkohollösung auf dem Wasserbade abgedampft, der Rückstand nochmals mit Alkohol aufgenommen, filtrirt, das Filtrat wieder abgedampft. Dieser Rückstand röthet, wenn Saccharin vorhanden, Lakmus, schmeckt intensiv süss und riecht, auf 250° erhitzt, deutlich nach Bittermandeln.

Untersuchung belgischer Honige; von Jules van den Berghe[4]).

Ueber Farbe und Geschmack einiger Honigsorten; von Tony Kellen[5]).

Zur Polarisation des Honigs. Nach Mittheilung von R. Frühling[6]) erhält man falsche Werthe, wenn man eine auf kaltem Wege bereitete wässerige Honiglösung kurze Zeit nach dem Auflösen polarisirt, da in Folge der Birotation kalt hergestellter wässeriger Lösungen von krystallisirter Dextrose, sowie concen-

1) Journ. Chem. Soc. Ind. 1898. 114. Ztschr. f. Unters. der Nahr- u. Genussm. 1898. 703. 2) Ztschr. f. öff. Chem. 1898. 481. Ztschr f. Unters. der Nahr- u. Genussm. 1898. 847. 3) Oester. Chem.-Ztg. 1898. No. 13. 4) Rev. intern. fals. 1898. 5. Ztschr. f. Unters. der Nahr- u. Genussm. 1898. 354. 5) Luxemburger Bienenzeitung, d. Apoth.-Ztg. 1898. No. 45. 6) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1898. 410.

trirter Lävuloselösungen die Drehung sich fortwährend ändert und erst nach mehreren Stunden eine constante Grösse erreicht. Hingegen geht die Birotation schnell beim Erwärmen und fast augenblicklich beim Kochen auf die normale Höhe zurück. In einfachster Weise kann man jedoch die Birotation durch Zusatz von nur 0,01 bis 0,1 % Ammoniak aufheben. Verf. empfiehlt deshalb zur Vermeidung dieses Fehlers, die kalt hergestellte wässerige Lösung bei Vermeidung von Bleiessig mit einem oder zwei Tropfen Ammoniak zu versetzen und darauf nach Hinzufügen von Thonerdebrei sofort zur Marke aufzufüllen, worauf nach dem Umschütteln und Filtriren sogleich polarisirt werden kann.

Zuckerhonig. Die Grundsubstanz, welche jetzt für die Gewinnung des Zuckerhonigs verwendet wird, ist hervorgegangen aus dem nach verschiedenen patentirten Verfahren gewonnenen Invertzucker. Die hydrolytische Spaltung des Rohrzuckers durch Salzsäure, Kohlensäure oder organische Säuren kann nach den Patentverfahren je nach der Concentration der Säuren eine theilweise oder vollkommene sein. Im ersteren Falle entsteht der für die Weinverbesserung, für Bienenfutter, für die gesammte Likörfabrikation äusserst brauchbare Invertzuckersyrup, der selbst bei einer Concentration bis zu 80 % Zucker sich Jahre lang hält ohne zu krystallisiren, in letzterem Falle entsteht das Dextrose-Lävulosegemisch, welches in Geschmack und Consistenz der Grundsubstanz des Honigs entspricht; es besitzt besonders die Eigenschaft des Festwerdens, die wir als Specificum am Naturhonig schätzen. Analysen von derartigen im Handel anzutreffenden Invertzuckersyrupen ergaben A. Röhrig[1]) 40,02—33,0—34,72 % Rohrzucker, 39,47—36,04—35,04 % Invertzucker, 20,29—30,915—30,105 % Wasser und Nichtzucker. Zwei Handelssorten von künstlichem Naturhonig ergaben 63,58—60,48 % Invertzucker, 7,8—4,18 % Rohrzucker 8,81—12,95 % Nichtzucker und 19,50 bis 22,16 % Wasser. In absolutem Alkohol unlöslich fanden sich 8,42 bezw. 12,96 % (vgl. die Zahlen für Nichtzucker). Der Nichtzucker besteht also hauptsächlich aus Dextrinen. — Durch wiederholte Versuche im grossen hat R. feststellen können, dass bei einer Verwendung flüchtiger Säuren, wie Salzsäure, schwefelige Säure, zum Zwecke der Inversion infolge der hohen Temperaturen der concentrirten Zuckerlösungen, trotz des vorübergehenden Jonenzustandes, solche weder frei noch an Mineralstoffe gebunden nachweisbar waren. So enthielten natürliche wie künstliche Honige annähernd 0,01 bis 0,04 % Chlor; viele zeigten nur schwache Opalescens bei Veraschung von 10 g Substanz. Nur bei den nichtflüchtigen und organischen Säuren, die als solche in der Zuckerlösung enthalten sind, würde, besonders nach erfolgter Neutralisation, ein Nachweis leichter möglich sein. Die geringe Menge der anzuwendenden Säure einerseits wie andererseits die fast völlige Beseitigung derselben durch zweckmässige Filtration macht den Nachweis derselben jedoch schwer und unsicher.

Cacao und Chokolade.

Bestimmung von Zucker in Chokolade. Auf eine einfache Weise und in kurzer Zeit gelingt die Zuckerbestimmung in jeder Art Chokolade, mag sie fettreich oder stärkehaltig sein, wenn man nach Woy[2]) wie folgt verfährt:

Das halbe Normalgewicht geraspelter Chokolade, 13,024 g, wird in je einem 100 cc-Kölbchen und einem 200 cc-Kölbchen mit Alkohol befeuchtet,

1) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1898. S. 174.
2) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1898. 5.

mit heissem Wasser übergossen und der Zucker durch kräftiges Schwenken gelösf und 4 cc Bleiessig hinzugefügt, wodurch die Chokolade wesentlich an Schleimigkeit verliert. Nach dem Abkühlen wird genau zu den Marken aufgefüllt, zur Sicherheit nochmals tüchtig geschüttelt und filtrirt. Man erhält zwei schnell durchs Filter gehende, wasserhelle Filtrate, welche im 200 mm-Rohr polarisirt werden. Bei stärkehaltigen Chokoladen wird man sich mit Wasser von 50° begnügen müssen. Aus den beiden Polarisationen lässt sich dann leicht und mit absoluter Genauigkeit der wirkliche Zuckergehalt der Chokolade berechnen.

Zur Prüfung von Chokolade auf den Gehalt an Zucker eignet sich das polarimetrische Verfahren nicht, weil es meist zu hohe Zahlen giebt. Es liegt dies nach Carles [1]) daran, das die meisten Cacaosorten rechtsdrehende Substanzen enthalten und ausserdem die in der Zuckerlösung sich gleichzeitig befindenden, durch Bleizucker nicht fällbaren Stoffe ebenfalls sich bei der Polarisation nicht indifferent verhalten. Carles schlägt desshalb das folgende Verfahren vor:

16,2 gr möglichst fein geschabter Chokolade werden in einem 100 cc-Kolben mit etwa 80 cc Wasser $^1/_2$ Stunde im Wasserbade erhitzt Dann fügt man 2—3 cc Bleiessig zu, schüttelt tüchtig durch und füllt mit Wasser bis zu 100 cc auf. Nach dem Erkalten schüttelt man noch einmal gut durch und filtrirt. Im Saccharimeter prüft man nun die klare und farblos, Flüssigkeit und berechnet den Zuckergehalt nach folgender Formel: wobei N die abgelesene Zahl und x die gesuchte Zahl bedeutet. $N - \frac{N \times 8,10}{100} = x$. Zur Erklärung dieser Formel diene das Folgende Wenn man 16,2 g Chokolade (aus je 8,1 g Cacao und Zucker dargestellt) wie oben angegeben behandelt, so liest man am Saccharimeter die Zahl 54 ab. Diese hohe Zahl rührt daher, dass der Cacao theilweise mit in Lösung gegangen ist, und dadurch das zur eigentlichen Zuckerprüfung bestimmte Volumen verringert, der Procentgehalt also entsprechend vermehrt wurde. Diese Vermehrung beträgt in dem angegebenen Falle $\frac{54 \times 8,10}{100} = 4,37$, das corrigirte Resultat würde also ganz richtig sein $54 - 4,37 = 49,63$.

Die Prüfung von Chokolade auf den Gehalt an Zucker behandelte auch Welmanns [2]) sehr eingehend, indem er das von Carles angegebene Berechnungsverfahren kritisirte und selbst eine bequeme und practische Methode zur Werthbestimmung der Chokolade bekannt gab.

Bekanntlich bietet die *Ermittelung einer Beimengung von Stärke in Chokolade* insofern einige Schwierigkeit, weil bewiesen werden muss, ob die gefundene Stärke einen betrügerischen Zusatz darstellt, oder auf Kosten der dem Cacao natürlich zukommenden Stärke zu setzen ist. G. Possetto [3]) hat die Frage unter Benutzung der verschiedenen Intensität und der Dauer der Jodreaction zu beantworten gesucht. Während z. B. die Bläuung mit Cerealien- und Kartoffelstärke eine sehr intensive ist und einen Tag über bestehen bleibt, tritt bei der Stärke der Tomaten mit Jod nur eine schmutzig grünblaue Färbung auf, die ausser-

1) Journ. de Chim. et Pharm. 1898. VIII 6.
2) Pharm. Ztg. 1898. N. 95.
3) Giornal di Farmacia, di Chimic. etc. 1898. 15.

dem recht unbeständig ist. Um die Verhältnisse zu prüfen, versicherte sich der Autor verschiedener unzweifelhaft reiner Cacao-Proben und verwandte ein Reagens, bestehend aus 5 Th. Jod, 10 Th. Kaliumjodid und 100 Th. Wasser. Die Versuche stellte er folgendermaassen an: 2 g des gepulverten Cacaos brachte er in ein Probiergläschen mit 20 cc destillirtem Wasser und erhitzte bis zum Kochen etwa 2 Minuten lang. Dann lies er erkalten, brachte, ohne umzurühren, weitere 20 cc Wasser dazu und 112 cc des gedachten Jodreagens. Nach den unteren Schichten immer dunkler werdend, färbte sich die Flüssigkeit, welche Farbe in mehr oder weniger langer Zeit wieder verschwand. Diese Zeit wurde registrirt.

Die erhaltenen Resultate zeigt nachstehende Tabelle:

Handelssorte:	Färbung:	Dauer:
Puerto Cabello	bleigrau	nach 6 Minuten roth werdend.
Rio Chico	blass bau	nach 5 Minuten braun, dann die ursprüngliche Farbe.
Soconusco	bräunlich	nach 8 Minuten ursprüngliche Farbe.
Guajaquil	graublau	nach 16 Minnten verschwindet die blaue Farbe völlig.
Moragnano	braun	nach 5 Minuten röthlich.
Psaia	blassblau	nach 12 Minuten braun.
Surinam	graublau	nach 8 Minuten geht die Farbe nach und nach in braun über.
Martinique	violettblau	nach 2 Minuten geht die Farbe in röthlich über.
Bourbon	braun	nach 7 Minuten bleicht die Farbe aus.
Port au Prince	braun	nach 10 Minuten wie vorher.
Cacao mit 10 % Weizenstärke	intensivblau.	Die Farbe bleibt sowohl in der Flüssigkeit wie in der Masse intensiv.
„ „ 10 % Kartoffelstärke	„	
„ „ 10 % Dextrin	blauviolett	
„ „ 10 % Kastanienmehl	dunkelblau	Nach 24 Stunden ist die Flüssigkeit noch hellblau, die Masse braun.
„ „ 10 % Maismehl	„	

Die Tafel giebt jedenfalls Anhaltspunkte genug, um, auf sie gestützt, die fraudulöse Beimengung fremder Stärke haltender Materialien, wie sie gewöhnlich verwandt werden, zu ermitteln. Eine Chokolade, die in gedachter Art mit dem Jodreagens behandelt, eine bleibende Bläuung annimmt, ist sicher als verfälscht anzusehen, und die gewöhnliche Handelswaare wird diese Reaction sicher zeigen, denn meist ist sie mit gegen 20 % Stärke oder dergl. versetzt. Aber auch schwächere Beimischungen machten sich noch durch, wenn auch weniger intensive Färbung, bemerkbar. So fand Possetto, dass eine Chokolade mit 1 % Kastanienmehl versetzt, sich sehr bald durch die ganze Masse färbte, und dass die Farbe noch nach 5 Stunden nicht verschwunden war.

Nachweis von Gelatine in Chokolade. Vermittelst geringer Zusätze von Gelatine gelingt es, der Chokolade ziemlich beträcht-

---

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1898. VIII 7.

liche Mengen Wasser einzuverleiben, ohne dass dies derselben äusserlich anzusehen wäre. Nach Mittheilung von P. Onfroy[1]) verändert z. B. ein Gehalt von 5% Gelatine mit 10% Wasser nicht im mindesten die Consistenz der Chokolade, und erst bei 20% Wasser erscheint das Product etwas weniger fest.

Zum Nachweis einer derartigen Verfälschung werden 5 g der verdächtigen gepulverten Chokolade mit 50 cc siedendem Wasser gelöst, mit 5 cc 10%iger Bleiacetatlösung versetzt und filtrirt. Zu dem Filtrate giebt man einige Tropfen einer wässerigen Pikrinsäurelösung, worauf bei Anwesenheit von Gelatine ein ziemlich beträchtlicher Niederschlag entsteht. Die Reaction ist äusserst empfindlich, indem noch eine 1 : 10000 verdünnte Gelatinelösung eine deutliche Fällung giebt. Immerhin lässt sich auf diese Weise doch nur ein grösserer Gelatinegehalt in der Chokolade nachweisen, da das im Cacao vorhandene Tannin eine nicht unbeträchtliche Menge Gelatine fixirt und in dem Bleiniederschlage zurückhält. Für genauere Prüfungen entfettet man deshalb 10 g der fraglichen Probe, behandelt sie in einem 125 cc-Kölbchen mit 100 cc heissem Wasser und giebt darauf 5 bis 10 cc 10%iger Kalilauge und 10 cc 10%iger Bleiacetatlösung hinzu. Die bräunlich gefärbte alkalische Flüssigkeit wird filtrirt und enthält jetzt die Hauptmenge der Gelatine, da die Verbindung von Tannin und Gelatine in Alkali löslich ist. Man neutralisirt und kann jetzt die Reaction auf Gelatine anstellen. Natürlich ist dieser Nachweis nur qualitativ. Eine Schätzung der Menge ermöglicht sich unter der Annahme, dass der in der Chokolade enthaltene Cacao zu 50% aus Fett besteht, indem man zu dem Zucker den doppelten Fettgehalt addirt und on 100 subtrahirt.

v*In einem Pudercacao* fand A. Lam-Rotterdam[2]) nur 14,1% Fett von 40 Burstynschen Säuregraden.

Geröstete Cacaoschalen, deren Gebrauch sich neuerdings als Futtermittel oder zur Herstellung geringwerthiger Getränke sehr erweitert hat, untersuchte G. Paris[3]). Sie bestanden aus 12,57% Wasser, 14,69% Stickstoffsubstanz, 3,30% Fett, 45,76% N.-freie Extractstoffe, 16,83% Rohfaser und 7,35% Asche. In einem Decoct aus 50 g gepulverter Schalen: 500 cc fand er 25,08% Extract (bei 100° getrocknet), 20,68 organische Stoffe, 4,40% Asche, 0,21% reducirenden Zucker (Dextrose), 0,79% Theobromin (nach Legler), 0,12% Säure (als Weinsäure ber.). Das spec. Gew. des Filtrates betrug 1,1269, Geruch nach Schokolade. Der Farbstoff war Cacaoroth.

Ueber den Charakter der Cacaobutter; von H. Rocques[4]).

Cacaophen, ein von A. Siebert in Cassel dargestelltes Nährpräparat, besteht aus reinem Cacao, Leguminosen- und dextrinirtem Reismehle. Der Fettgehalt dieses leicht bekömmlichen Cacaopräparates beträgt nur 12,17%, das Protein etwa 26%. In „Der Kinderarzt" wird Cacaophen für schwächliche, blutarme Kinder, deren Appetit und Verdauung darniederliegt, angelegentlichst empfohlen.

Kaffee.

Uebr Kaffee Marron. Neben Coffea arabica und — liberica kommt auf der Insel Bourbon (im Indischen Oceane) eine wilde Kaffeeart vor — wahrscheinlich Coffea bourbonica —, welche Bohnen von thränenförmiger Gestalt liefert. Wie Trillich[5]) berichtet, bilden sich beim Rösten dieser Kaffeebohnen dieselben Producte, wie sie der edle Kaffee giebt; zuletzt ent-

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1898. VIII. 7. 2) Chem. Ztg. 1898. S. 309. 3) Ztchr. f. Unters. der Nahr.- und Genussm. 1898. S. 389. 4) Ztschr. f. angew. Chem. 1898. 116. 5) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1898. 542.

weichen Dämpfe von Kaffeol (Kaffeearoma). Trotzdem schmeckt der Aufguss dieses Kaffé Marron, wie ihn die Eingeborenen nennen, sehr herb und scharf, wenn auch durchaus kaffeeartig. Er bildet übrigens keinen Ausfuhrartikel. Ausser einem „derberen“ Bau zeigt der Marron-Kaffee keine wesentlichen mikroskopischen Unterschiede von den cultivirten Sorten, abgesehen von einem geringeren Zelleninhalte. Nach den weiteren Untersuchungen Trillich's enthielten:

	Frische Bohnen:	Geröstete Bohnen:
Wasser	7,84 %	0,52 %
Asche	2,59 „	3,65 „
Fett	9,46 „	11,51 „
Stickstoffsubstanz	8,75 „	11,21 „
Essigätherextract	3,84 „	7,21 „

An Wasser gab der geröstete Kaffee beim Kochen nur 17,84 % ab. Das wichtigste Merkmal des Marron-Kaffees ist jedoch, dass er kein Coffeïn enthält, womit wiederum die Unabhängigkeit der Aromabildung vom Coffeïngehalte beim Rösten bewiesen ist.

Studien über die Producte der Kaffeeröstung, ein Beitrag zur Kenntniss des sog. Kaffeearomas (Kaffeeol). Ueber diesen Gegenstand hat H. Jaeckle[1]) umfangreiche Untersuchungen angestellt. Als Ausgangsmaterial diente das beim Rösten des Kaffees im Grossbetrieb als Abfallproduct enthaltene Condensat (35 l) aus den Dampfabzugsröhren der Röstkessel. Als Röstproducte des Kaffees wurden gefunden: Aceton, Furfurol (Furfuran) Coffeïn, Ammoniak Trimethylamin, Ameisensäure, Essigsäure (Resorcin). Diese Körper treten bei allen Röstungen, wenn auch in ziemlich schwankenden Verhältnissen, auf und können desshalb wohl als normale Röstproducte des Kaffees betrachtet werden. In bedeutenderen Mengen fanden sich nur Coffeïn, Furfurol und Essigsäure. Das Auftretsn des von Bernheimer als Caffeol bezeichneten Körpers konnte in den zur Untersuchung gelangten Röstproducten nicht beobachtet werden. Dass sich beim Rösten des Kaffees auch Körper bilden können, die nicht als regelmässige Producte anzuerkennen sind, fand Verf. bei einem Vorversuch. Hier wurde aus dem Aetherextract beim Abkühlen im Kältegemisch eine krystallisirende Substanz erhalten, die beim Erhitzen in sehr leichten, farblosen Nadeln sublimirte, bei 115—117° schmolz und schwefelhaltig war. Sie war in Wasser unlöslich, in Alkohol schwer, in Aether sehr leicht löslich. In wässeriger Kalilauge löste sie sich in der Siedehitze langsam unter Gelbfärbung. Die Ausbeute war so gering, dass eine weitere Untersuchung unterbleiben musste. Abgesehen vom Coffeïn ist keines der Röstproducte als nur dem Kaffee eigenthümlich zu bezeichnen. An der Geruchs- und Geschmackswirkung des gerösteten Kaffees ist eine Reihe von Substanzen betheiligt, darunter nicht am wenigsten das beim Rösten des Kaffees sich in so grossen Mengen bildende Furfurol. Auch hier zeigte es sich, dass beim Rösten des Kaffees ein nicht unbeträchtlicher Verlust an Coffeïn stattfindet.

Gebrannter Kaffee unterliegt nach Loock[2]) augenblicklich einer ganz raffinirten Fälschung. Derselbe wird erst mit einem eisenoxydhaltigen Farbstoff gefärbt und dann mit Schellack lackirt. Der Kaffeeröster ist durch dieses Mittel in die Lage versetzt, minderwerthigem Kaffee den Schein einer besseren Beschaffenheit zu geben. Dem Verf. haben lackirte Kaffeeproben von tadellosem Aussehen vorgelegen, welche bei näherer Untersuchung eine ganze Anzahl kleiner minderwerthiger Bohnen und Bruchstücke von diesen enthielten. Seitens des Erfinders dieses neuen Verschönerungsmittels wird angeführt, dass der Lacküberzug lediglich dazu

---

1) Ztschr. f. Unters. der Nahr.- u. Genussmittel 1898. S. 457.
2) Aus d. Jahresber. d. öff. Nahr.-Mittel-Unters.-Amt in Düsseldorf.

dienen soll, den Kaffee vor Feuchtigkeit zu schützen. Die Unrichtigkeit dieser Behauptung wird dadurch widerlegt, dass einige Monate alter, mit Schellack lackirter Kaffee, der im Laboratorium aufbewahrt wurde, in Folge Wasseraufnahme ganz zäh geworden war.

Ueber Kaffeefälschung mit Sägemehl berichtete G. Wirtz[1]). Bekanntlich wird ein grosser Theil des Rohkaffees vor dem Verkauf an den Grossisten theils im Productionslande, theils in Hamburg, Bremen, Antwerpen, Rotterdam etc., gewaschen und auch gefärbt. Im vorliegenden Falle handelt es sich um gewaschenen „Santos-Kaffee", der angeblich zum Trocknen mit Sägemehl centrifugirt wird. Der Hauptzweck dieser Manipulation liegt aber jedenfalls darin, den „Schnitt" der Bohnen mit hellem Sägemehl, welches sich beim Centrifugiren in demselben festsetzt, auszufüllen, wodurch der Schnitt ein schön weisses Aussehen erhält. Naturbohnen mit schön weissem Schnitt sind aber werthvoller als solche ohne denselben. Um bei etwaigen Reclamationen geschützt zu sein, wird der gewaschene Kaffee in der Offerte abgekürzt mit „gew. Santos-Kaffee" bezeichnet. (Ref. fand seiner Zeit in einem Kaffeesurrogat aus gebranntem Roggen in erheblicher Menge Sägespäne aus Coniferenholz, die durch Mischen mit dem gebrannten Getreide braun gefärbt waren).

Zu diesen Angaben von Wirtz bemerkte T. F. Hanausek[2]), dass er schon im Januar 1897 Kaffeebohnen, deren Rinne mit Sägemehl ausgefüllt war, kennen gelernt habe. Nach seinen Erkundigungen und Beobachtungen scheint der von Wirtz angegebene Grund der Behandlung von Kaffeebohnen mit Sägemehl nicht vollgiltig zu sein. Dem Verf. wurden zwei Proben eingesandt, eine Original-Brasil und dieselbe mit Sägespänen „centrifugirt". Der Unterschied zwischen beiden war äusserst auffallend. Die ungewaschenen Bohnen waren noch zum grössten Theil mit Samenhaut versehen, deren graue, braune oder röthliche Farbe gegenüber der grünlich-grauen Bohnenfarbe stark abstach, die Waare war zum Verkauf nahezu ungeeignet. Die centrifugirten Bohnen waren von der Samenschale gänzlich frei, gleichmässig in der Farbe und etwas polirt. Verf. hält dieses Schönen für unschädlich. Empfehlenswerth wäre es, das Sägemehl aus der Rinne zu entfernen.

Eine einfache Methode zur Entdeckung der künstlichen Färbung der Kaffeebohnen schlägt G. Morpurgo[3]) vor, 250—500 g Kaffee übergiesst man in einem Kolben mit Petroläther, stellt 1/2 Stunde in Wasser, welches vorher auf 50° erwärmt wurde, schüttelt öfter um und giesst den trüben Petroläther in einen Cylinder mit Stopfen zum Absetzen. Die klare Petrolätherschicht zieht man ab und behandelt damit den Kaffee aufs neue, event. noch zum

1) Ztschr. f. Untersuch. d. Nahr.- u. Genussm. 1898. S. 248.
2) Ztschr. f. Untersuch. d. Nahr- u. Genussm. 1898. S. 399.
3) Ztschr. f. Nahrm.-Unters. u. Hyg. 1898. S. 69.

dritten Male. Den Bodensatz, welcher den grössten Theil des künstlichen Farbstoffes enthält, sammelt man in einem Spitzglase, giesst den Petroläther ab und giebt wenig siedenden Alkohol hinzu. Indigo und Theerfarblacke färben den Alkohol. Nach dem Abgiessen des Alkohols behandelt man den Rückstand mit Chloroform. Mineralische Beimengungen sinken zu Boden und werden weiter untersucht, Kaffeebohnen, Gewebsantheile, Kohle und ähnliche Substanzen schwimmen auf der Chloroformschicht.

Ptomaïnhaltiger Kaffee, eine gewiss seltene Erscheinung in den Laboratorien der Nahrungsmittelchemiker, ist von Bein[1]) angetroffen worden. Der zur Untersuchung gelangte Kaffee, nach dessen Genuss mehrere Personen erkrankt waren, war sehr minderwerthiger Art und zeigte an der Oberfläche der Bohnen 0,42 % Kochsalz. Bein konnte mit Bestimmtheit die Anwesenheit von Ptomaïnen darin nachweisen und sagt zur Erklärung dieses Befundes: Der Kaffee besteht aus einer Waare, von der mehr als $^4/_5$ total verdorben ist. Der schwarze Theil enthält an seiner Oberfläche 0,42 % Kochsalz. Es ist dies ein Beweis dafür, dass der Kaffee stark durch Havarie beschädigt worden ist. Dazu muss noch ein langes Lagern in schlechten Räumen hinzugetreten sein, da grosse Zersetzungen der einzelnen Bestandtheile des Kaffees stattgefunden haben. Namentlich haben sich das organische Oel und das Coffeïn zersetzt, woraus sich der besonders beim Abkochen penetrant auftretende, widerliche Geruch und das Vorhandensein von Ptomaïn erklären lässt. Gewöhnliche und nicht verdorbene Kaffeesorten haben einen Kochsalzgehalt von etwa 0,01 %. Coffeïn und Kaffeeol, die werthvollen und anregenden Substanzen des Kaffees, sind auch nur im helleren Theil in minimaler Menge nachweisbar. Um nun diesen schon verdorbenen Zustand zu verdecken, ist der Kaffee schwarz gebrannt worden.

Die Methoden der Kaffeegerbsäurebestimmung. Trillich und Göckel[2]) bestimmten die Kaffeegerbsäure nach den Verfahren von Bell, Krug und nach eigener Methode, indem sie 3 g Kaffee viermal je $^1/_2$ Stunde mit Wasser auskochten und die Filtrate auf 1000 cc auffüllten, dann 400 cc mit 1 cc Liqu. Plumbi subacetici über Nacht stehen liessen, abfiltrirten und den Niederschlag nach dem Auswaschen mit H_2S zerlegten. Nach dem Verjagen des H_2S wurde abfiltrirt, eingedampft und gewogen. Die am besten übereinstimmenden Werthe ergab das Verfahren von Krug. Versuche, die Kaffeegerbsäure durch Salzsäure oder Phosphorsäure abzuspalten und mit Aether oder Benzol zu extrahiren, gaben keine befriedigenden Ergebnisse, es gelang nicht die Gerbsäure völlig frei zu machen. So lange nicht die Structur der Kaffeegerbsäure mit Sicherheit bekannt und eine rationelle Ueberführung in eine analytisch genauer umschreibbare Substanz gelungen ist, wird man nach Ansicht der Verff. die Bestimmung der Kaffeegerbsäure nur nach den Fällungsmethoden mit Bleiacetat — jedoch nur als Vergleichsbestimmung — ausführen können. Von diesen Fällungen bildet aber kaffeegerbsaures Blei anscheinend nur einen Theil.

Ueber Coffeïnbestimmungen in Thee, Kaffee und Kolapräparaten, von J. Gadamer[3]).

1) Ztschr. f. angew. Chem. 1898. 28. 2) Ztschr. f. Unters. der Nahr.- u. Genussm. 1898. 101. 3) Vortrag geh. a. d. Naturf.-Vers Düsseldorf 1898. Apoth.-Ztg. 1898. No. 78.

Zur Coffeïnbestimmung und Bestimmung von Alkaloïden mit ammoniakalischem Chloroform. Zur Bestimmung der Basen (Coffeïn + Theobromin) benutzte Siedler[1]) mit bestem Erfolg die Keller-sche Methode der Erschöpfung der Drogen mit Khloroform und Salmiakgeist. Er fand auf diese Weise in Kolanüssen aus Kamerun 1,155—1,850 %, in Nüssen aus Togo 1,90 % des Basengemisches. Aus den Untersuchungen ging übrigens von neuem hervor, dass das äussere Ansehen der Nüsse für deren Gehalt an wirksamen Stoffen nicht entscheidend ist. Schwieriger gestaltete sich das Verfahren der Werthbestimmung von Kola-Fluidextract und Kola-Likör. Mischte man diese Flüssigkeit mit Chloroform und Ammoniakflüssigkeit, so resultirten stets Emulsionen, deren Trennung besonders bei Likör auf keine Weise gelang, selbst wenn die Flüssigkeiten vorher zur Sirupdicke eingeengt worden waren. Siedler half sich in der Weise, dass er sich durch Einleiten von Ammoniakgas in Chloroform ammoniakalisches Chloroform herstellte und mit diesem Mittel die durch Eindampfen des Fluidextracts, resp. des Likörs erhaltenen Rückstände direct ausschüttelte. Auf diese einfache Weise wurden sehr schnell die besten Resultate erhalten. Es ergab Fluidextract 0,8 % Coffeïn + Theobromin, Kolalikör I 0,08 % Coffeïn+Theobromin, Kolalikör II 0,00 % Coffeïn+Theobromin. Von Interesse ist hier der geringe Gehalt der beiden ersten Präparate an wirksamer Substanz, sowie der Umstand, dass der Likör II überhaupt nicht die Spur von Kolabasen enthielt. In Kaffee wurde der Coffeïngehalt nach der ersteren Methode ermittelt, doch musste hier der Coffeïnbestimmung eine Oelbestimmung vorausgehen. Man kann nach Siedler beide Bestimmungen combiniren, wenn man aus den in einer Kaffeemühle fünfmal durchgemahlenen und in einem Erlenmeyerschen Kölbchen durch Petroläther vom Oel befreiten Bohnen auf dem Wasserbade (event. durch Abblasen mit einem Handblasebalg oder Kautschukballon) den Rest des Petroläthers entfernt, den Kaffee dann mit Chloroform und Ammoniak übergiesst und wie oben behandelt. Den Scheidetrichter muss man dann in der Weise ersetzen, dass man das Kölbchen mit einem doppelt durchbohrten Kork verschliesst, in dessen einer Oeffnung ein bis auf den Boden reichendes, aussen zurückgebogenes Glasrohr, in dessen anderer Oeffnung ein Abflussrohr mit Hahn steckt. Nach dem Schütteln dreht man die Kölbchen um, lässt absetzen und verfährt wie oben. Auf diese Weise wurden u. a. folgende Werthe in ungebrannten Kaffeebohnen aus deutschen Colonien gefunden:

	Preis pro kg	Oel, %	Coffeïn, %
Kamerun-Kaffee	2,60	8,00	1,08
Togo-Kaffee	2,60	7,48	1,28
Deremaplantage	3,00	7.56	0,94
N'guelaplantage	1,60	7,61	1,04.

Was das Ausschütteln mit ammoniakalischem Chloroform be-

1) Ber. d. Deutsch. pharm. Gesellschaft VIII, 1898, Heft 1, S. 18.

trifft, so bemerkt Thoms, dass in dem von ihm geleiteten pharmaceutisch-chemischen Laboratorium der Universität Berlin diese Methode ebenfalls zum Abscheiden von Alkaloiden und anderen chloroformlöslichen Körpern als Zuckergemischen seit dem Sommersemester 1897 wiederholt benutzt worden ist. So war u. a. R. Glaser ein Gemisch aus 0,061 g Morphinhydrochlorid und 6 g Zucker zwecks quantitativer Bestimmung des darin enthaltenen Morphins verabfolgt worden. Behandelt man ein solches Gemisch nach der üblichen Methode der Abscheidung von Alkaloiden aus begleitendem indifferenten Material, so lässt sich, wenn dieses Zucker ist, eine völlige Extraction des Alkaloids in reiner Form nicht gut ausführen. Mit Leichtigkeit jedoch gelingt dies, wenn man das Zuckerpulver nach dem Austrocknen in eine Papierhülse giebt und mit ammoniakalischem Chloroform extrahirt. Letzteres bereitet man sich, indem man trockenes Ammoniakgas in kalt gehaltenes, am besten mit Eis gekühltes Chloroform bis zur Sättigung einleitet. Glaser fand als Verdampfungsrückstand bei Ausführung der obigen Analyse 0,051 g Morphin. Hieraus berechnet sich:

$$\underbrace{C_{17}H_{19}NO_3}_{285} : \underbrace{(C_{17}H_{19}NO_3.HCl + 3H_2O)}_{375,5} = 0,051 : x; \quad x = 0,067 \text{ g}$$

In dem restirenden Morphin war Zucker nicht enthalten.

Die quantitative Bestimmung und Trennung von Coffein und Theobromin in Kaffee, Kolanüssen, Cacaosamen, Maté usw. bewirken Brunner und Leins[1]) mittelst eines Verfahrens, welches im Wesentlichen darauf beruht, dass zur Fällung aller störenden Stoffe frisch gefälltes, noch feuchtes Bleihydroxyd und zur Trennung von Coffeïn und Theobromin die Eigenschaft des letzteren herangezogen wird, mit Silberlösung unlösliche Niederschläge zu bilden. Die Verf. haben mit dem Verfahren sehr gute Resultate erzielt.

Man kocht die Droge unter Ersatz des verdampfenden Wassers eine halbe Stunde lang mit etwa 500 ccm Wasser aus und fügt dann in kleinen Mengen frisch gefälltes Bleioxyd zu, bis die Flüssigkeit vollkommen farblos erscheint. Dann kocht man noch $^1/_4$ Stunde, filtrirt, zieht den Rückstand noch 2 Mal mit 500 cc Wasser aus und dampft die Filtrate auf etwa $^1/_2$ l ein. In die noch kochend heisse Flüssigkeit wird nun Kohlensäure bis zur vollkommenen Fällung des Bleies eingeleitet, dann filtrirt, das Filtrat mit feinem Quarzsand versetzt und auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft. Der so gewonnene Rückstand wird 6—8 Stunden lang mit Aether extrahirt, der Aether verdunstet, der Rückstand 3 Mal mit 50 cc heissem Wasser ausgezogen, nach dem Erkalten auf 50° filtrirt und die wässrigen Lösungen zur Krystallisation eingedampft. Man erhält nach dem Trocknen bei 80° dann die Gesammtalkaloide als eine vollkommen weisse, krystallinische Masse. Zur Trennung von Theobromin und Coffeïn

1) Schweiz. Wochenschr. f. Ch. u. Pharm. 1898. 28.

löst man diese Masse in heissem Wasser, fügt Silbernitratlösung und so viel Ammoniak hinzu, dass der anfänglich sich bildende Niederschlag sich wieder löst, erhitzt dann in einem Porzellangefäss bei Abschluss von Luft und Licht, bis alles Ammoniak verdunstet ist, lässt auf 30° erkalten, filtrirt dann das gebildete Theobrominsilber durch ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter ab und trocknet bei 100°. Bei der Berechnung geht man von der Formel $C_7H_7AgN_4O_2$ aus. Aus dem vom Theobrominsilber befreiten Filtrat wird dann durch Chlornatrium das überschüssige Silber ausgefällt, filtrirt und zur Trockne eingedampft. Durch Extraction des Rückstandes mit Aether und Verdunsten des letzteren und Trocknen bei 100° erhält man das Coffeïn in reinem Zustande.

Fabrikation, Veränderungen und Fälschungen der Cichorien von A. Ruffin[1]).

Besitzen das Coffeon und die coffeïnfreien Kaffeesurrogate eine kaffeeartige Wirkung; von K. B. Lehmann und Fel. Wilhelm[2]). Nach zahlreichen Versuchen kommen die Verff. zu dem Schluss, dass den flüchtigen, riechenden und schmeckenden Producten (Coffeon) des gerösteten Kaffees selbst in sehr grossen Dosen eine physiologische Wirkung auf Herz, Hirn, Muskeln oder Niere nicht zukommt, an der toxischen Wirkung grosser Kaffeedosen sind sie unbetheiligt. Desgleichen sind die flüchtigen Producte von Kaffeesurrogaten (Feigenkaffee, Cichorien) ohne jede Wirkung.

Thee, Kola.

Untersuchungen über den auf Java kultivirten Thee IV; von P. van Romburgh und C. E. J. Lohmann[3]).

Schwarzer Thee. Chemische und pharmakognostische Untersuchungen einiger billiger Sorten des schwarzen chinesischen Thees hat J. Zolcinski mit Smirnow[4]) ausgeführt. In 20 Sorten fand er im Mittel in lufttrockener Substanz 10,58 % Wasser, 3,93 % Gesammtstickstoff, 3,52 N in Form von Eiweiss- und Amidoverbindungen, 22,01 % N-haltige Substanzen, 1,55 % Theïn, 5,94 % Asche, 29,67 % in Wasser lösliche Stoffe, 59,75 % in Wasser Unlösliches. Das spezifische Gewicht der Aufgüsse (1 : 10 Wasser bis zum Sieden erhitzt und sogleich durch Flanell filtrirt) betrug im Mittel bei 15° C. 1,0088.

Kommt den flüchtigen aromatischen Bestandtheilen des Thees (Theeöl) eine nachweisbare Wirkung auf den Menschen zu? Von K. B. Lehmann und Berth. Tendlau[5]). Die Verff. zeigen, dass der Auszug von 6—10 g Thee vom Menschen meist ohne grössere Wirkung vertragen wird. Steigerung dieser Dosis auf den Auszug aus 20—40 g Thee bringt eine Reihe typischer Symptome hervor: Muskelspannung und Muskelzuckungen, sich subjectiv äussernd als Gefühl der Muskelermüdung und Schwere einerseits, der Muskelunruhe und des Tremors andererseits, Schwindel, Hitzegefühl, Präcordialangst treten ab und zu auf. Die Herzthätigkeit wird weder in ihrer Zahl, noch in ihrer Stärke, noch in ihrer Regelmässigkeit deutlich beeinflusst. Von all

1) Ann. chim. anal. 1898. 3. 114. 2) Arch. f. Hygiene XXXII, 1898, S. 310.) 3) D. Ztschr. f. Unters. der Nahr- u. Genussmittel. 1898. 213. 4) Ztschr. f. anal. Chem. 1898. S. 365. 5) Arch. f. Hygiene XXXII, 1898, S. 327.

diesen oder anderen Störungen wurde gar keine Andeutung beobachtet, als Theedestillat oder Destillat aus Theeätherextract selbst aus 150 ja 200 g Thee von sehr verschiedenen Personen getrunken wurden. Da das Theeöl also an den toxischen Wirkungen des Thees nicht betheiligt ist, so ist nicht eben wahrscheinlich, dass bei der Wirkung des üblichen Theegetränks das Theeöl eine andere als geschmackverbessernde Rolle spielt. Jedenfalls haben ihre Versuche absolut nichts ergeben, was gestattete, im Theeöl das aufregende Princip des Thees zu suchen.

Von den bekannten Bernegauschen Kolapräparaten hat Thoms eines durch Fendler [1]) untersuchen lassen. Das Präparat bestand aus einem stark zuckerhaltigen Gemische in Pulverform. Behufs Coffeïnbestimmung wurden 10 g mit ca. 3 g Aetzkalk verrieben mit 100 cc Wasser angeschüttelt und mehrere Stunden digerirt. Nach 24stündigem Stehen wurde filtrirt, ausgewaschen und das Filtrat auf dem Dampfbade bis zu 25 cc Rückstand eingedampft. Diese Lösung wurde dreimal mit Chloroform ausgeschüttelt, welches nach dem Verdampfen 0,0732 g = 0,732 % Coffeïn ergab. Bei einer zweiten Bestimmung wurden 10 g Pulver mit 100 cc weinsäurehaltigem, absolutem Alkohol geschüttelt; die Flüssigkeit wurde nach 24 Stunden abfiltrirt und der Rückstand mit Alkohol nachgewaschen. Das zur Trockene eingedampfte Filtrat wurde nach dem Aufnehmen mit Wasser filtrirt, auf etwa 15 cc aufgefüllt und im Perforator 4 Stunden lang im Aether extrahirt. Der Verdampfungsrückstand der ätherischen Lösung wurde mit weinsäuerhaltigem Wasser aufgenommen und mehrfach mit Chloroform ausgeschüttelt. Das eingedampfte Chloroform hinterliess 0,0792 g = 0,792 % Coffeïn. Zur Bestimmung der Phosphorsäure wurde der Veraschungsrückstand von 10 g des Präparates mit verdünnter Salpetersäure aufgenommen, die Lösung mit Wasser verdünnt, filtrirt, mit Ammoniummolybdat versetzt etc. Der Niederschlag der Phosphormolybdänsäure wurde in Ammoniak gelöst; die Lösung wurde mit Magnesiamischung versetzt, der Niederschlag von Ammoniummagnesiumphosphat wurde getrocknet und geglüht. Er ergab 0,0679 g Magnesiumpyrophosphat, entsprechend 0,434 % Phosphorsäureanhydrid.

Gewürze.

Ueber die Verschlechterung der Gewürze von F. Dietze [2]).

Aschengehalt der Gewürze. Forster machte bei der Hauptversammlung des Verbandes selbständiger öffentlicher Chemiker in Frankfurt a. M. darauf aufmerksam, dass diebeim jetzigen Stande der Müllereitechnik nicht entfernbaren Sandkörnchen, welche den Gewürzen anhängen, sich in Folge der öfteren Erschütterungen am Boden der Aufbewahrungsgefässe ansammeln. Aus der untersten Schicht entnommene Proben von Gewürzpulvern werden deshalb einen höheren Gehalt an Mineralbestandtheilen ergeben; in

1) Ber. Pharm. Ges. 1898, Heft 5. 2) Pharm. Ztg. 1898. 933.

solchem Falle darf daher ein hoher Aschenrückstand nicht ohne Weiteres beanstandet werden.

Gegen eine Erhöhung der Grenzzahlen für den Aschengehalt der Gewürze protestirt sehr energisch Hanausek [1]) indem er an einigen, der täglichen Praxis entnommenen Beispielen darauf hinweist, dass die von verschiedenen Seiten nach und nach gesammelten hohen Aschezahlen für Pfeffer etc. lediglich die Folge einer systematisch durchgeführten Verschlechterung der eingeführten Gewürze sei. Wirklich reine Gewürze zeigen häufig einen ganz bedeutend niedrigeren Aschegehalt als die sogen. „Handelswaare", und darum verlangt Hanausek, dass nur reine Gewürze für die Feststellung von Grenzwerthen herangezogen werden und der Grosshandel sich bemühen müsse, diesen Werthen entsprechende, reine Gewürze zu beschaffen.

Eine neue Cardamomenart aus Kamerun, deren botanische Abstammung leider noch nicht mit Sicherheit bestimmt werden konnte (Varietät von Amomum Clusii Smith?) beschrieb W. Busse [2]). Die Früchte sind von schlanker, flaschenförmiger Gestalt, mehr oder weniger langhalsig und an der bisweilen zerfaserten Spitze schnabel- oder tüllenförmig erweitert. Sie sind hell oder dunkler rehfarben bis rothbraun gefärbt, mit hartem, holzig sprödem Pericarpium. Auf dem Querschnitt erscheint die dreifächerige Frucht rundlich oder oval, niemals dreikantig. Nähte sind nicht erkennbar. Auch sonst deutet Nichts darauf hin, dass die Frucht bei der Reife aufspringt. Die Samen sind unregelmässig eiförmig, am Hilumende zugespitzt, fast durchweg nach einer Seite hin stark gewölbt. Bezüglich des anatomischen Baues muss auf die Originalarbeit und die dieser beigegebenen, äusserst sauberen Zeichnungen verwiesen werden. Busse glaubt nicht, dass die vorliegende Droge berufen sei, den echten Cardamomen den Rang als Gewürz streitig zu machen. Doch besitzt das in den Samen zu 1,6 % enthaltene ätherische Oel ein eigenartig angenehmes Aroma und wird zu Parfümeriezwecken empfohlen.

Die Kapernindustrie in Frankreich wurde durch einen anschaulichen Artikel von Rocquigny [3]) geschildert. Hiernach wird die Kaper, die Blüthenknospe von *Capparis spinosa*, seit undenklichen Zeiten in der Provence kultivirt. Die Ernte der Knospen geschieht von Mai bis September ungefähr alle 6 Tage. Die abgepflückten Knospen werden mit Weinessig bedeckt und mehrere Monate stehen gelassen, worauf sie abgesiebt und in den Kellern der „Cooperation de Production dans l'Agriculture" mit Essig eingemacht werden. Die Kapern kommen in 6 Qualitäten sortirt in den Handel.

Muskatnüsse mit Fett von 85 Säuregraden Burstyn beanstandete A. Lam [4]).

Das Kalken der Muskatnüsse. Von A. Tschirch [5]).

---

1) Chem. Ztg. 1898. No. 92. 2) Arbeiten aus dem kais. Gesundheitsamte. XIV. 1. 3) Durch Kew Bulletin 1898. No. 133. 134.
4) Chem. Ztg. 1898. S. 309. 5) Apoth. Ztg. 1898. 67.

In *Paprika* fanden M. u. A. Jolles[1]) Mennige und zwar 3,2 % Blei.

Ueber den schwarzen Pfeffer von Mangalore, einer Stadt an der Westküste Vorderindiens, berichtete Hanausek[1]). Verf. hält diese Pfeffersorte, über die bisher kaum etwas Näheres bekannt geworden ist, für die edelste Sorte des Handels. Nach seinem anatomischen Bau, schliesst Verf. auf die Abstammung der Droge von einer sehr gut charakterisirten Varietät des Piper nigrum. Genaues ist darüber nicht bekannt. Der Mangalorepfeffer besteht aus meist 7 mm im Durchmesser betragenden, theils fast kugelrunden, theils gegen die Basis zu etwas ausgezogenen, daher kurzeiförmigen tief schwarzen, selten grauschwarzen, etwas glänzenden Körnern, die wie bei den gewöhnlichen Sorten entweder buchtigrunzlig oder netzig-runzlig sind. Wir sehen demnach, dass die Körner durch die bedeutende Grösse (7 mm gegen 5 mm der gewöhnlichen Sorten) und die Farbe ausgezeichuet sind. Dazu kommt noch das hohe Gewicht. 100 Körner von Mangalorepfeffer wiegen 8,6 g (gegen 6,2 g der besten übrigen Sorten). Geruch und Geschmack sind sehr kräftig pfefferartig. Der Gehalt an Asche beträgt 3,43 %.

Eine Fälschung des schwarzen Pfeffers mit Korianderfrüchten konnte Hanausek[2]) nachweisen. In dem mikroskopischen Präparat konnten drei besonders auffällige Elemente beobachtet werden, Bündel wellenförmig gebogener Faserzellen, ferner grobes Parenchym von schmalem, parallelwandigen, gelbgefärbten Zellen überdeckt und endlich farbloses derbwandiges Parenchym mit zahlreichen schön ausgebildeten Krystallrosetten und Aleuronkörnern. Die beiden letztgenannten Elemente waren sofort als Bestandtheile einer Umbelliferenfrucht zu erkennen; die Faserbündel sowie das Fehlen von Vittae (Oelstriemen) wiesen auf Koriander hin, der bekanntlich nur zwei Vittae auf der Kommissuralfläche besitzt, und ein Vergleich mit den Geweben dieser Frucht zeigte, dass in der That das vorliegende Pfefferpulver mit gepulverten Korianderfrüchten gefälscht war. Dass die bei der Destillation des ätherischen Oeles sich ergebenden Abfälle von Fenchel und Anis hier und da Gewürzpulvern beigemischt werden, allerdings nur in sehr geringem Maasse, ist nicht neu. Eine Verfälschung des Pfeffers ausschliesslich nur mit Koriander dürfte aber, wie Verf. bemerkt, wohl noch Niemand beobachtet haben.

Nachweis von Olivenkernen im Pfeffer; von M. de Molinari[3]). Das zu prüfende Gewürzpulver wird mit 10 %iger Sodalösung behandelt. Nach Verlauf von 24 Stunden erscheinen die Gewebselemente der Olivenkerne gelbgrünlich, diejenigen des Pfeffers haben ihre bräunliche Färbung behalten; im polarisirten Licht erscheinen die Partikelchen der Olivenkerne an den Rändern

1) Chem. Ztg. 1898. S. 455. 2) Ztschr. f. Unters. der Nahrungsm. 1898. 3. 3) Zeitschr. f. Untersuch. der Nahrungsmittel. 1898. 7.
3) Rev. chim. analyt. appl. 1898. 6. 6—7.

weiss, während die Pfeffertheilchen gelb erscheinen. Diese Reaction lässt indessen einen Zusatz von Olivenkernen nicht immer mit voller Sicherheit erkennen, est ist deshalb noch die mikroskopische Struktur zu erforschen. Nach M. Remy gelingt dies leicht, wenn man wie folgt, vorgeht: Man lässt einige Gramm 2—3 Minuten in 8 %iger Salzsäure kochen, fügt kaltes Wasser hinzu und dekantirt, kocht dann 2—3 Minuten mit Wasser, lässt erkalten, und decantirt. Das so erhaltene Product wird 24 Stunden mit unterchlorigsaurem Natron behandelt und mikroskopisch auf die Gewebselemente untersucht, die bei den Olivenkernen und dem Pfeffer wesentliche Unterschiede zeigen.

Eine Fälschung von Piment mit Cacaoschalen ist durch Hanausek[1] beschrieben worden. Ein aus dem Wiener Handel stammender gepulverter Piment erschien durch seine stark dunkelbraune Färbung auffällig. Bei genauer Besichtigung mit der Lupe fielen kleine bräunlich-schwarze Plättchen auf, die an dem Farbentone zweifelsohne einen bedeutenden Antheil hatten. Die mikroskopische Untersuchung liess nun bald feststellen, dass neben den Gewebebestandtheilen des echten Piments und denen der Pimentstiele (Bastfasern, Gefässe, zahlreiche einzellige, dickwandige kurze Haare u. s. w.) noch eine reichliche Menge fremder Gewebetheile vorhanden war, die schliesslich als Rudimente von Cacaoschalen erkannt wurden.

Zur Untersuchung von Senfsamen giebt Lloyd[2]) eine Anleitung. Gepulverte Senfsamen enthalten stets mehr oder minder grosse Mengen von Stärke, die aus Unkrautsamen und zufälligen Beimengungen von Getreidemehl, das beim Mahlen, Aufbewahren in Mehlsäcken etc. hineinkommt, herrühren. Der Stärkegehalt darf indessen einen gewissen Procentsatz nicht übersteigen. Bei der Bestimmung desselben wirkt die Anwesenheit von Senföl störend, der Verfasser versuchte daher die Bildung dieses Oels auszuschliessen, was ihm auch mit Hülfe vón Jodkalium oder Kupfersulfat gelang. Als beste Methode fand er für schwarzen Senf folgende: 1 g Senfpulver wird in einem trockenen Reagircylinder mit 10 cc 5 %iger Jodkaliumlösung aufgekocht, worauf man abkühlen lässt und vorsichtig mit 2 %iger Jodlösung (Reagens der U. S. A.) überschichtet. Es werden hierbei noch 0,1 % Stärke durch den Farbenunterschied angezeigt. Mehr als 0,1 % Stärkegehalt soll nicht erlaubt sein. Bei weissem Senf giebt man auf die Oberfläche des Reactionsgemisches nur einen Tropfen Jodlösung und beobachtet den Farbenunterschied. Derselbe tritt hier selbst bei einem Gehalt von nur 0,05 % Stärke bereits deutlich hervor. Mischt man das zu untersuchende Muster mit dem 24 fachen seines Gewichts reinen, stärkefreien Senfmehls, so darf das Gemisch, wie vorher behandelt, keine Blaufärbung geben. Bei schwarzem Senf darf eine Bläuung nicht

1) Ztschr. f. Unters. der Nahrungsm. 1898. 4.
2) Amer. Journ. of Pharm. Vol. LXX, 1899. No. 9.

eintreten bei einem Gemisch von einem Theile des zu untersuchenden Pulvers mit 9 Theilen Senfmehl.

Eine Verfälschung von Senfmehl mit Maismehl, wie sie in Italien nicht allzu selten zu sein scheint, ermittelt man nach Griggi [1]) dadurch, dass man 3 g des verdächtigen Pulvers in etwa 50 cc einer kochend heissen Lösung von 1 g Schwefelsäure (1,84) und 30 g Zinksulfat in 20 g Wasser einträgt. Hierbei färbt sich das Maispulver goldgelb und setzt sich seiner grösseren Schwere wegen als Niederschlag bald ab. Die vom D. A.-B. vorgeschriebene Prüfung auf Stärke mittelst Jodlösung verwirft Griggi, weil nach Angaben von Delaite auch Senfsamenpulver die Stärkereaction geben soll. Dagegen lassen sich die Stärkekörner des Mais in dem oben erwähnten Niederschlag leicht indentificiren.

Ueber die Bereitung von Tofu, Miso, Shoya-Sauce und Sake; von O. Loew [2]).

In *Maggis Suppenwürze* fand R. Heinze [3]) 55,81 Wasser, 3,23 Gesammtstickstoff, 0,79 Ammoniak, 0,05 Stickstoff in Säureamiden, 0,11 Stickstoff in Amidosäuren, 15,31 Protein, 1,08 Fett, 21,44 Asche, 0,72 Phosphorsäure, 1,70 Kaliumchlorid und 17,91 Natriumchlorid.

Bier.

Die Gährungsindustrie in den Vereinigten Staaten und in Canada von O. Reinke [4]).

Spectrometrisch-aräometrische Bieranalyse von H. Tornoë [5]).

Correctionstabelle für die aräospectrometrische Bieranalyse. Die Tornöe'schen Tabellen geben bekanntlich die Extractwerthe nach Riiber an. Für die Umwandlung dieser in Extractwerthe nach Balling hat Tornöe folgende Tabelle ausgearbeitet; den aräospectrometrisch gefundenen Extractprocenten ist die Correctionsgrösse (B—R) hinzuzufügen.

(Tabelle siehe folgende Seite).

Die spectro-aräometrische Methode von Tornaë zur Bestimmung des Alkohols und Extractes im Biere von M. Buisson [6]).

Ueber die Farbebestimmung von Würze und Bier von A. Reichard [7]).

Durch Metalle veranlasste Biertrübung. Ein Bier, welches durch ein mit frisch gereinigten Pressplatten versehenes Filter gegangen war, wurde trübe. Da die Filterplatten vor der Reinigung keine Trübung verursacht hatten, ebenso nicht, als die Platten einen Firnisüberzug erhielten, war der Grund der unliebsamen Erscheinung in dem blanken Metall der Filterplatten zu suchen. Diese bestanden nach der Untersuchung von J. B. Siebel [8]) aus Antimon und Zinn. Weitere Untersuchungen ergaben, dass Antimon

1) Bollet. chim. farm. 1898. 355. 2) Chem.-Ztg. 1898, S. 211.
3) d. Pharm. Centralh. 1898. S. 15.
4) Ztschr. f. angew. Chem. 1898. 147.
5) durch Pharm. Centralh. 1897. 871 u. f. Abbldg.
6) Revue de Chimie analyt. 1898. 157. Ztschr. f. Unters. d. Nahr. und Genussmittel 1898. 846. 7) Ztschr. ges. Brauw. 1898. 335. 351. 368; Ztschr. f. Unters. d. Nahr. u. Genussmittel 1898. 846.
8) Amer. Brew. Rev. 1898. 11. 155; chem. Rep. 1897. 294.

Extract nach Rüber	Correctionsgrösse	Extract nach Rüber	Correctionsgrösse
2,3	0,01	12,0	0,27
3,0	0,02	12,2	0,28
3,5	0,03	12,5	0,29
4,0	0,04	12.7	0,30
4,3	0,05	13,0	0,31
4,7	0,06	13,2	0,32
5,0	0,07	13,5	0,33
5,3	0,08	13,7	0,34
5,6	0,09	13,9	0,35
5,9	0,10	14,2	0,36
6,3	0,11	14,4	0,37
6,9	0,12	14,7	0,38
7,3	0,13	14,9	0,39
7,7	0,14	15,1	0,40
8,0	0,15	15,4	0,41
8,3	0,16	15,7	0,42
8,6	0,17	16,0	0,43
8,9	0,18	16,4	0,44
9,2	0,19	16,7	0,45
9,5	0,20	17,1	0,46
9,8	0,21	17,5	0,47
10,2	0,22	17,9	0.48
10,6	0,23	18,2	0,49
11,0	0,24	18,5	0,50
11,3	0,25	18,8	0.51
11,6	0,26	19,1	0,52

eine bedeutende Trübung im Bier hervorruft; Gold, Silber und Zinn veranlassen fast keine, andere Metalle eine weniger schwache Trübung. Ebenso trübten sich kalt bereitete Gersten- und Malzauszüge, auch wenn sie durch Kochen und Filtriren von den coagulirbaren Eiweissstoffen befreit waren, bei Berührung mit metallischem Antimon. Die Trübung verschwand beim Erhitzen, ebenso auf Zusatz von Salzsäure, durch Hinzufügen von kohlensaurem Natron verschwand sie erst nach längerer Zeit.

Einwirkung von Eisen auf Bier. L. Fries [1]) theilt einige Fälle mit, in welchen die Einwirkung von Eisen auf Bier dieses trübte und ihm einen unangenehmen Beigeschmack verlieh. In einem Falle gab ein neues Sudwerk, trotzdem es wie üblich mit Hopfen und Malzkeimzusatz gebrüht worden war, Eisen an das Bier ab, beim zweiten Sud verringerte sich die Eisenabgabe schon bedeutend. In einem anderen Falle gelangte Eisen durch die Couleur, welche ihren Eisengehalt durch Aufbewahrung in einer verzinnten Blechbüchse erhalten hatte, in das Bier und verursachte Trübung und unangenehmen Geschmack Ferner wurde durch ein Bierfilter, dessen feine Drahtgewebe zum Festhalten der Filtermasse metallisches Eisen enthielten, das Bier mit Eisen verunreinigt. Das Bier verliess das Filter blitzblank, trübte sich jedoch bald stark beim Füllen in die Transportfässer, besonders aber in Flaschen infolge Ausscheidung einer Eisenoxydverbindung.

Kochsalzhaltiges Bier. Wie grosse Vorsicht beim Gebrauch von Steingutkrügen beim Bierausschank zu beobachten ist, lehrt eine Mittheilung von R. Sendtner [2]).

In einem Münchener Bierkeller war den Gästen der eigenthümlich salzige Geschmack des ausgeschänkten Bieres aufgefallen und hatte dieselben veranlasst, die Angelegenheit der zuständigen Behörde mitzutheilen, welche

1) Mitth. d. wiss. Unters.-Stat. f. d. schweiz. Braugew. Zürich 1897; durch chem. Rep. 1897. S. 275. 2) Forsch. Ber. 1897, 303.

eine Anzahl der benutzten Maasskrüge und das darin befindliche Bier der Kgl. Untersuchungsanstalt München zur chemischen Untersuchung übergab. Es zeigte sich, dass in allen Maasskrügen dicke Krystallkrusten von Kochsalz, deren Gewicht 15 bis 20 g per Krug betrug, sassen, und dass auch das Bier völlig versalzen war. 1 l Bier enthielt 56 g Kochsalz. Nähere Nachforschungen ergaben, dass das Salz nicht muthwilligerweise zugesetzt worden war, sondern in Folge eines rohen Verfahrens beim Glasiren in die Krüge gelangt. Nach Angabe der Fabrikanten lässt sich das Kochsalz aus den Krügen leicht auswaschen, was in dem vorliegenden überraschenden Falle eben unterlassen war.

Die quantitative Bestimmung eines Zusatzes von Neutralisationsmitteln im Biere; von Ed. Spaeth [1]).

Bestimmung der Acidität im Biere bei Gegenwart saurer Phosphate. Die bezüglichen Ergebnisse eingehender Untersuchungen fasst A. Ott [2]) in folgende Sätze zusammen:

1. Die quantitative Bestimmung von Phosphorsäure, sowie von sauren Phosphaten auf titrimetrischem Wege unter Anwendung von Lackmus-Tinctur ist anwendbar. 2. In Bier und anderen Flüssigkeiten, welche freie Säuren neben sauren Alkaliphosphaten enthalten, lässt sich durch Titration mit Normal-Alkali unter Anwendung eines rothen und eines blauen Lackmuspapieres von genau festgestellter Farbennüance sowohl der Gehalt an freier Säure als auch die Quantität der vorhandenen Phosphate ermitteln. 3. Die saure Reaction eines normalen Bieres rührt nur zum kleinen Theile von freien Säuren (Milchsäure, Essigsäure etc.) her, zum grösseren dagegen von sauren Phosphaten, ausserdem betheiligen sich auch noch andere Körper, wahrscheinlich Amidosäuren an der letzteren. 4. Eine normale Würze enthält keine freie Milchsäure. Ihre saure Reaction wird vielmehr zum Theil durch saure Phosphate, zum anderen Theile durch noch nicht näher bekannte Körper — wahrscheinlich Amidosäuren — verursacht. 5. Die in den Vereinbarungen bayerischer Vertreter der angewandten Chemie enthaltene Bestimmung, dass die Ermittelung des Säuregehaltes von Bier durch Erwärmen auf 40° C. und Titriren mit Normallauge unter Anwendung eines „neutralen" (violetten) Lackmuspapieres erfolgen solle, und die Acidität von 100 g Bier bis zu 3 ccm Normalalkalilauge betragen dürfe, lässt sich für die Zukunft nicht aufrecht erhalten und erscheint einer Abänderung bedürftig. 6. Die bisherigen Anschauungen über den Gehalt normaler Biere an Essigsäure erfahren durch vorstehende Untersuchungen ebenfalls eine Aenderung. 7. Zur Bestimmung der Acidität von Bier, Würze, Malz, Wein etc., sowie zur Ermittelung des Gehalts an flüchtiger Säure und zur Erkennung von Neutralisationsmitteln im Bier werden vom Verfasser neue bezw. modificirte Methoden in Anwendung gebracht.

Bestimmung von Pikrinsäure im Bier. Gewöhnlich bedient man sich der Methoden, die auf Bildung von Isopurpursäure oder von Pikraminsäure beruhen. Erstere entsteht bekanntlich beim Erhitzen der Pikrinsäure mit Kaliumcyanid und Alkali, letztere beim Erhitzen von Pikrinsäure, Traubenzucker und Alkali. Rupeau [3]) hat eine Methode ausgearbeitet, nach der man noch 0,005 g Pikrinsäure im Liter Bier deutlich nachweisen kann. Derselbe benutzt hierzu folgendes Reagens: Eisensulfat 5 g, Weinsteinsäure 5 g, Wasser 200 g, gemischt mit dem gleichen Volum einer gesättigten Chlornatriumlösung. Zum Nachweis von Pikrinsäure im Bier

---

1) Ztschr. ang. Chem. 1898. 4; Ztschr. f. Unters. d. Nahr. u. Gen.-Mittel 1898. 279. 2) Chem. Ztg. 1898. Rep. 19. 3) Bull de Pharm. 1897. 48. d. Pharm. Centralh. 1897. 597.

werden 1 bis 2 ccm des Reagenses in ein Probirgläschen gebracht, mit 0,5 cc Bier überschichtet und mit 2 Tropfen Ammoniak versetzt. Bei mässiger Bewegung bildet sich bei Abwesenheit von Pikrinsäure eine grünliche Zone, während bei Pikrinsäuregehalt eine ziegelrothe Färbung entsteht.

Saccharin in Bieren. Wie A. Herzfeld[1]) berichtet, waren unter 180 Bierproben 60 obergärige saccharinhaltig. Diese Proben stammen fast sämmtlich aus grösseren Städten, und zwar aus den ärmsten Gegenden dieser Städte; von 18 Bierproben aus Rixdorf waren z. B. 14 gefälscht. Ein Hauptobject der Fälschung sind die sogenannten „Ammenbiere", von 101 Proben waren 60 saccharinhaltig. Dragées aus Hildesheim bestanden aus Kokosnussspähnen mit Saccharin. Der Nachweis des Saccharins geschah, indem das ätherische Extract auf einige cc eingedampft und auf einen Asbestpropfen gegossen wurde, den man bei 100° trocknete und dann im Vacuum (720 mm), im Wasserstoffstrome innerhalb eines geeigneten Apparates erhitzte (höchstens auf 350°). Das Saccharin sublimirt dabei über und kann am Geschmack und an seinen Reactionen leicht und sicher erkannt werden. Ebenso wird auch Dulcin nachgewiesen; dieses wurde aber bisher in Nahrungsmitteln nicht gefunden.

Maltol, ein normaler Bestandtheil der Bierwürze. J. Brand[2]) fand in der Bierwürze neben Oxalsäure, schwefliger Säure, Borsäure und einem alkaloidartigen Körper, eine Verbindung, welche mit Eisenchlorid dieselbe rothviolette Färbung gab wie Salicylsäure, sich aber von dieser dadurch unterschied, dass sie nicht auf Millon's Reagens einwirkte. Diese Sustanz, vom Verfasser Maltol genannt, weil er sie auch aus den condensirten Dämpfen einer Malzkaffeefabrik herstellen konnte, ist in Natronlauge löslich, wird aus dieser Lösung durch Kohlensäure wieder gefällt, reducirt ammoniakalische Silberlösung in der Kälte, Fehling'sche Lösung beim Erhitzen und hat die Formel $C_6H_6O_3$. Aus Aether oder Chloroform umkrystallisirt, hat die reine Verbindung den Schmelzpunkt 148° C. Von Kiliani und Bazlen wird dieselbe als Methylpyromekonsäure angesprochen.

Zum Vorkommen von Furfurol im Biere. Nachdem bereits van Laer wiederholt im Destillate von Bieren, die nach dem Infusions- und Decoctionsverfahren bereitet waren, kleine Mengen Furfurol aufgefunden hatte, deren Anwesenheit er durch die Einwirkung der Säuren auf die Pentosane der Würze erklärte, hat C. Heim[3]) die gleiche Untersuchung für Münchener Würzen und Biere unternommen. Er bediente sich dazu eines sehr empfindlichen Reagenspapieres, welches durch Tränken von möglichst starkem weissem Filtrirpapiere mit einem Gemische von 9 Th. frisch gereinigten farblosen Anilins und 6 Th. Eisessigs hergestellt wurde. Auf derartigem Papier bringt noch ein Tropfen einer 1:100000 verdünnten Furfurollösung eine deutliche Rosafärbung hervor. Von den zwei Bierwürzen, sowie sechs Bieren, welche er untersuchte, gab das direct erhaltene Destillat keine Furfurolreaction. Destillirte er jedoch erst nach 2stündigem Kochen am Rückflusskühler, so

1) D. Zuckerindustr. 1898. S. 785 durch Chem. Rep. 1898. S. 171.
2) Zeitschr. f. anal. Chem. 1897. 57. 3) Chem. Ztg. 1898. Rep. 101.

zeigte das Papier eine schwache Rosafärbung, wie bei einer Furfurollösung 1 : 100000, während nach 2stündigem Kochen mit 0,1 % Milchsäure am Rückflusskühler ein Destillat erhalten wurde, dessen Rosafärbung einem Gehalte von 1 : 100000 bis 1 : 10000 Furfurol entsprach. Verf. schliesst hieraus, dass die Münchener Biere kein Furfurol enthalten.

Ueber das *Vorkommen von Furfurol* im Bier berichtete ferner auch J. Brand[1].

Zur quantitativen Bestimmung der Bitterstoffe im Hopfen. Auf Grund der Beobachtung, dass die krystallinische Lupulinsäure (β-Bittersäure) in alkoholischer Lösung unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator titrirt werden kann, und unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Thatsache, dass auch die Harze sauren Charakter zeigen, hat C. J. Lintner[2]) folgende Methode zur titrimetrischen Bestimmung der Hopfenbitterstoffe ausgearbeitet: 10 g Hopfen werden in einem $^1/_2$ l-Kolben, welcher bei 505 cc eine Marke trägt, mit 300 cc Petroläther vom Siedepunkte 30 bis 50° C. 8 Stunden lang im Wasserbade am Rückflusskühler ausgekocht. Darauf füllt man zur Marke auf und filtrirt rasch durch ein Faltenfilter in eine Glasstöpselflasche. 100 cc Filtrat (= 2 g Hopfen) werden mit 80 cc starkem Alkohol versetzt und mit $^1/_{10}$-normaler, alkoholischer Kalilauge und Phenolphtaleïn als Indicator titrirt. 1 Mol. Alkali entspricht 1 Mol. Lupulinsäure vom Molekulargewicht 400, also jeder cc $^1/_{10}$-Normal-Lauge 0,04 g Bittersäure. Die nach dieser Methode von Heim ausgeführte Untersuchung von 15 Sorten 1897er Hopfen ergab ziemlich gleichbleibende, nur zwischen 12,7 und 14,6 % schwankende Gehalte an Bitterstoffen. Nur beim Aschauer Grünhopfen und einer Altmärker Sorte sank der Gehalt auf 7,04 %. Verf. hält sein Verfahren zur Einführung als conventionelle Methode für geeignet.

Hopfensubstitute wurden im Chemist and Druggist[3]) beschrieben. Zunächst wird mitgetheilt, dass neuerdings als Ersatzmittel für Hopfen Chinin angewendet worden ist. Es folgen darauf kurze Angaben über die Verwendung von bitteren oder narkotischen Substanzen wie Paradieskörner, Kokkelskörner, Nux vomica, Opium, Quassia, Enzian, Tausengüldenkraut, Cascarille etc. etc. Ausführlich werden folgende Ersatzmittel abgehandelt: Gentiana officinalis, Sabbatia angularis, Erythraea Centaurium, Menyanthes trifoliata (60 g der getrockneten Blätter dieser Pflanze sollen 500 g Hopfen entsprechen), Swertia Chiretta, eine kantige, strauchartige Pflanze Nord-Indiens, Eupatorium-Arten (besonders E. villosum mit rauhen, schleimigen Blättern und E. nervosum, ein perennirendes Kraut von Jamaica und Haiti), Ptelea trifoliata, ein nordamerikanischer Strauch oder Baum, der in Europa vielfach als Zierpflanze angebaut wird und dessen als Hopfensurrogat benutzten grünen Früchte intensiv bitter schmecken.

---

1) Ztschr. ges. Brauw. 1898. 255. Ztschr. f. Unters. der Nahr- und Genussmittel. 1898. 795. 2) Chem. Ztg. 1898, Rep. 218. 3) Chem. and Drugg. 1898. N. 5.

Nährextract aus Hefe. Das Nährextract wird aus Bier- oder Branntweinhefe bereitet, welche zuerst von allen Beimengungen, wie Lupulin etc. gereinigt werden muss. Zu diesem Zwecke kommt die Hefe unter leichtem Drucke durch ein Filter in ein Gefäss mit Wasser, das oben stehende Wasser wird abgegossen und das verbleibende Material einige Stunden lang mit Dampf erwärmt. Die flüssige Masse wird abstehen gelassen, filtrirt und durch Verdampfen concentrirt. Um dem Hefeextract die Gärfähigkeit zu nehmen, wird es erhitzt und kann dann entweder direct oder als Pulver verwendet werden. Es ist in Wasser löslich und enthält viel Proteïn und Phosphate. Es dient als Pflanzennährstoff und kann mit Mehl vermengt zum Backen von Brot und Zwieback verwendet werden. Russ. Priv. 778. O. Grosset und Fr. Lichinger[1]).

Herstellung von Nährpräparaten aus Hefe. Eine Quantität Hefe wird in drei annähernd gleiche Portionen getheilt. Die erste wird 24 Stunden bei 50—60° C. in einer schwachen Lösung von Milchsäure digerirt, für welche Salzsäure oder Aetzkali bezw. -natron eintreten können. Die zweite wird 6 Stunden bei 38° C. mit einer schwachen wässerigen Lösung von Salzsäure und Pepsin digerirt, die Peptone und andere lösliche Stoffe werden abfiltrirt. Die dritte Portion wird alkalisch gemacht und sechs Stunden bei 38° C. mit einem Glycerinextracte des Pankreas von Ochsen oder Schafen digerirt; die Peptone werden abfiltrirt. Die drei Producte können durch Abdampfen im Vacuum concentrirt und einzeln verwendet werden, oder je zwei von ihnen oder mehr können in irgend welchen Verhältnissen gemischt werden. Man stellt die Nährpräparate in Form visköser Flüssigkeiten, Brei oder Pulver dar. Engl. Pat. 13722[2]).

Die Verwendung von Presssaft der Hefe, insbesondere der Brauereihefe, zur Herstellung von Presshefe, concentrirten Nährbieren, von Essig, von Nähr-Liqueuren, Nähr-Weinen, von Medicamenten etc.; von O. Reinke[3]).

Wein.

Ergebnisse der Berathungen der weinstatistischen Commission vom 24./25. Juni 1898 zu Metz[4]).

Zur Weinfrage; von W. Fresenius[5]).

Studien über Weinbildung; von C. Böttinger[6]).

Ueber die Mikroorganismen sogenannter umgeschlagener Weine von F. Bordas, Joulin und de Raczkowski[7]).

Aus bitterem Wein gelang es J. Bordas, Joulin und Raczkowsky[8]) einen Bacillus zu isoliren, der in gesunden, durch ein Chamberland-Filter gegebenen Wein gebracht, einen stark bitteren Geschmack erzeugte. Das Stäbchen entwickelte sich am besten in schwach alkalischem Hefewasser, das mit Glukose versetzt war. Die Colonien in Gelatineplatten sind sehr klein, leicht gelblich, sie verflüssigen die Gelatine nicht. Die Stäbchen sind 1 μ breit, 4—5 μ lang. Sie trüben den Wein; der Farbstoff desselben wird

1) Durch Chem.-Ztg. 1898, S. 1072. 2) Durch Chem-Ztg. 1898, S. 939. 3) Wochenschr. Brauerei 1898. 195; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussmittel 1898. 720. 4) Apoth. Ztg. 1898. 556. 5) Weinbau- und Weinhandel 1898. 133; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- und Genussmittel 1898. 569. 6) Chem. Ztg. 1898. 138. 7) Compt. rend. 126, 1050—53; Apoth. Ztg. 1898. S. 463. 8) Compt. rend. 126, 1898. S. 598.

zum Theil niedergeschlagen, der Alkoholgehalt des Weines wird nicht beeinflusst, dagegen vermindert sich der Gehalt desselben an Glycerin und Glukose, während die Säure, besonders die flüchtige Säure, sehr zunimmt; schliesslich konnten auch kleine Mengen von Ammoniak nachgewiesen werden.

Einen alkaloidartigen Körper im Wein glaubt Guérin [1]) nachgewiesen zu haben, wodurch die bereits im Jahre 1868 von Oser behauptete Bildung eines Alkaloides von der Formel $C_{18}H_{20}N_4$ bei der Vergährung des Zuckers durch Hefe ihre Bestätigung gefunden haben würde. Oser hatte seiner Zeit auch schon die Vermuthung ausgesprochen, dass sich sein Alkaloid in zuckerhaltigen Gährungsproducten, wie Bier, Wein u. s. w. finden würde. Guérin hat nun wirklich aus verschiedenen Weinen einen Körper isoliren können, der durch die bekannten Reagentien als Alkaloid erkannt wurde. Er bediente sich dabei der Stas'schen Methode zur Abscheidung von Alkaloiden, sagt aber von dem durch Extraction mittelst Aether schliesslich erhaltenen Körper nur, dass derselbe sich an der Luft sehr leicht verharzte und seine allgemeinen Eigenschaften schnell änderte.

Bemerkungen zu den amtlichen Vorschriften für die Untersuchung des Weines; von C. Amthor [2]).

Zur Erkennung der Weissweine, welche durch Entfärben von Rothweinen mittelst Thierkohle hergestellt worden sind. Auf Grund der Beobachtung, dass alle Muster von Thierkohle, welche gewöhnlich zum Entfärben benutzt werden, eine im Wasser lösliche oxydirende Substanz enthalten, ist es A. Bimm [3]) gelungen, derartig hergestellte Weissweine durch den Nachweis dieses Bestandtheiles der Thierkohle zu erkennen. Er bedient sich dazu einer klaren farblosen Lösung von 0,1 g Diphenylamin in 100 cc 1 : 4 verdünnter Schwefelsäure, welche mit 66 grädiger Schwefelsäure zu 500 cc aufgefüllt wird. Man bringt 2 cc des Reagens in eine Porcellanschaale von so kleinem Durchmesser, dass die Flüssigkeit den Boden 4 bis 5 mm hoch bedeckt, und lässt nun vorsichtig 6 Tropfen Wein an der Wandung der Schale hinzufliessen. Das Auftreten einer blauen Zone deutet entfärbten Rothwein an, während normale Weissweine nicht die mindeste Färbung geben. Die genauere Prüfung dieses Bestandtheiles der Thierkohle zeigt, dass sich derselbe gegen Ferrosulfat und Schwefelsäure, Indigolösung und Brucin wie ein Nitrat verhält. Dass sich übrigens die Einwirkung der verschiedenen Rothwein entfärbenden Schwarz-Sorten nicht allein auf die Absorption von Farbstoff beschränkt, sondern auch sonst die chemische Zusammensetzung des Weins verändert, folgt aus einer Arbeit von H. Astruc [4]). Derselbe stellte fest, dass alle diese Stoffe etwas Alkohol, Säure, Glycerin und besonders Tannin absorbiren und zwar in dem Maasse, dass der Extractgehalt um 1 bis 3 g vermindert wird. Die rohe Thierkohle entzieht dem Weine, im Gegensatz zu der gereinigten Thierkohle und den pflanzlichen Kohlen, überdies noch Weinstein und zwar oft die ganze Menge desselben, während sie den Gehalt an Mineralstoffen zuweilen bis auf das Doppelte erhöht. Besonders

1) Journ. de Pharm. et de Chim 1898, VII, 7.
2) Ztschr. f. Unters. der Nahr.- und Genussmittel 1898.
3) Journ. de Pharm. et de Chim. 1898, VIII, 9. 4) Ebenda 32.

erstreckt sich diese Erhöhung auf den unlöslichen Theil der Asche, so dass der Gehalt solcher Weine an Phosphorsäure und Kalk ganz abnorm erscheint. Hinsichtlich der entfärbenden Kraft der verschiedenen Kohlen zeigten sich die pflanzlichen durchaus minderwerthig und verschlechtern den Geschmack des Weines weit mehr als die Thierkohle. Diese wird in feuchtem Zustande aufbewahrt.

Weisswein mittelst Kaliumpermanganat hergestellt. L. Hugouneng [1]) erhielt einen Weisswein, der durch seinen hohen Gehalt an Asche (3,59 %) auffiel, die sehr reich an Mangan war. Verf. fand 0,59 g MnO im Liter Wein. Es lag ein Rothwein vor, der mittelst eines Gemisches von Thierkohle und Kaliumpermanganat entfärbt war. Diese Praxis scheint stark im Schwunge zu sein, seitdem vom Publikum weisse Weine bevorzugt werden. Zur schnellen Erkennung solcher manganisirten Weine schlägt H. folgendes Verfahren vor:

Zu 10 cc Wein setzt man 1 bis 2 cc Natronlauge, 1 cc käufliches Wasserstoffsuperoxyd und schüttelt, worauf die Flüssigkeit sofort eine mahagonirothe Farbe annimmt. Normale Weissweine werden bei dieser Behandlung nur etwas intensiver gelb. Ist Wasserstoffsuperoxyd nicht zur Hand, so kann man sich mit Natronlauge allein behelfen. Man giesst den Wein in ein Glas, setzt einen Ueberschuss von Natronlauge hinzu und schüttelt. Nach längerem ruhigen Stehen bemerkt man an der Oberfläche eine dünne dunkelbraune Schicht, die allmählich durch die ganze Flüssigkeit geht. Das durch Alkali frei gewordene Manganoxydul ist durch den Sauerstoff der Luft oxydirt worden.

Erfahrungen auf dem Gebiete der Süssweinanalyse theilt E. v. Raumer [2]) mit. Bei der directen Extractbestimmung erhielt er weit niedrigere Ergebnisse, als alle Tabellen für die indirecte Bestimmung angaben. Als unbrauchbar bezeichnet er die Methode, den zuckerfreien Extract durch Vergärung mit Bier- oder Presshefe zu erhalten. Die directe Analyse wird nach seiner Ansicht als einzige, verhältnissmässig zuverlässige Methode zu gelten haben. Die Phosphorsäurebestimmung in der Weinasche direct nach der Molydänmethode gab genügend übereinstimmende Resultate. Eine vollständige Ausfällung der Phosphorsäure mittelst Molybdänlösung aus dem von Alkohol befreiten mit Salpetersäure oxydirten Wein ist unmöglich, da die hierbei entstehende Oxalsäure nicht beseitigt werden kann. Die von Glaser und Mühle empfohlene Bestimmung der Phosphorsäure nach der Citratmethode in dem mit Salpetersäure zerstörten Wein giebt zu niedrige Resultate. Bei der Phosphorsäurebestimmung in vergorenen Süssweinen erhielt er ebenfalls Verluste.

Zur Süssweinanalyse bringt v. Raumer [3]) weitere Mittheilungen.

Bemerkungen zu einigen Veröffentlichungen über die Analyse der Süssweine; von W. Fresenius [4].)

---

1) Jour. de Pharm. et de Chim. 1898, S. 321, durch Chem. Rép. 1898. S. 101. 2) Ztschr. f. Unters. der Nahrungs- u. Genussm. 1898. 49. 3) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- und Genussm. 1898. 620. 4) Ztschr. f. anal. Chem. 1898. 233; Zschr. f. Unters. d. Nahr. u. Genussm. 1898. 570.

Analysen von Weinen Süditaliens; von Arthur Bornträger und Giulio Paris [1]).

Zur Bestimmung der Phosphorsäure in Süssweinen hatten Glaser und Mühle empfohlen, den Wein auf dem Drahtnetze vorsichtig einzudampfen, dann den grössten Theil des Zuckers durch Salpetersäure zu zerstören, hierauf conc. Schwefelsäure und Quecksilber hinzuzugeben und bis zur vollendeten Zerstörung zu erhitzen. Nach dem Neutralisiren mit Ammoniak sollte die Phosphorsäure nach der Molybdän- oder Citratmethode bestimmt werden. v. Raumer hatte nach der Citratmethode zu niedrige Werthe erhalten; nach Glaser [2]) erhält man aber richtige Ergebnisse. Die bei der Einwirkung der Salpetersäure entstehende Oxalsäure, welche allerdings erhebliche Fehler bedingt, wird bei der Behandlung mit Schwefelsäure und Quecksilber zerstört. v. Raumer [3]) bemerkt hierzu, dass eine völlige Zerstörung der Oxalsäure keineswegs so einfach sei. Ein directes Veraschen mit Soda und Salpeter dürfte viel einfacher sein als das Verfahren von Glaser.

Ueber einige extractarme Weine; von G. Paris [4]).

Zur Bestimmung der Glykose in Mosten und Weinen. Einer Mittheilung von Carpené [5]) zufolge lässt sich die Eigenschaft der Glykose, mit Barytwasser in Alkohol unlösliche Verbindungen zu liefern, zu einer quantitativen Bestimmung derselben verwerthen. Natürlich ist eine vorherige Entfernung aller anderen Stoffe, welche ausserdem durch Baryt gefällt werden, erforderlich.

Eine etwa 0,2 g Glykose enthaltende Menge des Mostes oder Weines (welche Verf. annähernd genau durch den Geschmack abschätzen zu können angiebt) wird mit Kalilauge neutralisirt, mit einem Ueberschusse an neutralem Bleiacetat gefällt, filtrirt, und das Filtrat mit 5 bis 6 g Glycerin versetzt. Das Volum des Filtrates wird gemessen, 10 cc für die später hinzuzufügende Menge Barytwasser hinzugezählt und darauf das 6fache dieser Zahl an 95 bis 96%igen Alkohol zugesetzt, so dass der Alkoholgehalt der Flüssigkeit 80 bis 82% beträgt. Dadurch fallen die in Lösung gebliebenen Bleisalze der Wein-, Aepfel- und Bernsteinsäure aus. Man filtrirt, wäscht mit Alkohol aus und giebt zu dem Filtrate 10 cc Barytlauge hinzu. Der jetzt entstehende Niederschlag wird auf dem Filter gesammelt, mit 95 bis 96%igem Alkohol ausgewaschen, unter sorgfältiger Abhaltung der Kohlensäure in mit Salzsäure angesäuertem Wasser gelöst und die erhaltene Lösung vom Baryumchlorid mit Natriumsulfatlösung in geringem Ueberschusse gefällt. Das Baryumsulfat wird filtrirt und gewogen. Auf Grund der Formel des Baryumglycosates: $C_6H_{10}O_6Ba$ entsprechen 100 g SO_4Ba 77,2 g Glykose.

Zur gewichtsanalytischen Zuckerbestimmung im Weine nach Fehling-Allihn; von O. v. Czadeck [6]).

Verf. empfiehlt als eine wesentliche Arbeitserleichterung, das von Ambühl vorgeschlagene Verfahren, nach welchem bekanntlich das im

1) Chem. Ztg. 1898. 172; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussmittel 1898. 581. 2) Ztschr. f. Unters. der Nahrungs.- u. Genussmittel 1898. S. 553. 3) Ebenda. 4) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- und Genussmittel 1898. 816. 5) Rép. de Pharm. 1898. 202. 6) Ztschr. Landw. Versuchsw. Oesterr. 1898. 1. 149; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1898. 571.

Asbeströhrchen gesammelte Cuprooxyd als solches gewogen und nicht erst in Kupfer übergeführt wird.

Zur Bestimmung der Dextrose und Laevulose in Süssweinen giebt Woy[1]) eine Methode an, welche die Polarisation und das nach Kjeldahl bestimmte Reductionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung benutzt und in Süssweinen, welche nur Dextrose und Laevulose, eventl. noch Rohrzucker enthalten, die relativen Mengen dieser Zuckerarten mit grösster Genauigkeit zu berechnen gestattet.

Zum Nachweise und zur Bestimmung der Saccharose im Weine. Nach den Ausführungen Arthur Borntraegers[2]) steht der Anwendung von $^1/_{10}$ Volumen Salzsäure vom spec. Gew. 1,1 bei der Inversionsprobe in Süssweinen nichts entgegen. Soll die Aufsuchung auf optischem Wege geschehen, so empfiehlt sich die Ausführung der Inversion durch 20 Minuten langes Erwärmen in einem Wasserbade von 70°, wobei die zu invertirende Flüssigkeit 15 Minuten lang eine Temperatur von 67—70° haben muss. Man neutralisirt in der Kälte mit Kali- oder Natronlauge, fällt mit Bleiessig, füllt auf und polarisirt am nächsten Tage. Will man dagegen die Prüfung auf chemischem Wege (Fehling-Soxhlet) vornehmen oder die vorhandene Saccharose auf diesem Wege quantitativ bestimmen, so lässt sich auch die Inversion nach Stehenlassen des mit $^1/_{10}$ Volumen Salzsäure versetzten Weines bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht anwenden.

Ueber den Nachweis von Stärkezucker im Wein arbeitete kürzlich G. Morpurgo[3]). Derselbe ist der Meinung, dass das optische Verhalten nicht als genügend zum Nachweis der Verfälschung eines Weines mit Stärkezucker angesehen werden könne, sondern dass nach Beobachtungen von ihm der bittere Geschmack des isolirten Glycerins, ferner auch Salzsäure und Schwefelsäure, welche zur Invertirung der Stärke benutzt werden, den Nachweis erleichtern können.

Um Obstwein im Traubenweine zu erkennen, untersucht C. Portele[4]) den Absatz des Weines bei 300facher Vergrösserung auf Obststärke, die sich ebenso mittels Jodlösung nachweisen lässt. Aepfel und Birnen enthalten bekanntlich im reifen Zustande immer noch Stärke. Hoffentlich finden die Weinpantscher kein Mittel, um letztere völlig aus dem Weine zu entfernen.

Schwankungen des Kalis in gewissen französischen Weinen, gleichzeitige Bestimmung desselben und der Gesammtweinsäure nach dem Verfahren des Eindunstes in der Kälte; von L. Magnier de la Source[5]).

Der Kaligehalt der französischen Rothweine weist grosse Schwankungen auf, die eines näheren Studiums bedürfen; in den meisten Fällen über-

---

1) Ztschr. f. öffentl. Chemie 1898. 33.
2) Ztschr. f. analyt. Chem. 1897. 707.
3) Giornal di Farm, 1897. 327.
4) Ztschr. f. d. landw. Versuchsw. i. Oesterr.
5) Chem. Centralbl. 1898, I, 755; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- und Genussmittel 1898. 574.

schreitet derselbe die der vorhandenen Weinsäure entsprechende Menge, in anderen bleibt er hinter dieser zurück. Sicher ist, nach des Verf.'s Versuchen, dass durch das Gypsen der Kaligehalt erhöht wird. Zur Bestimmung von Weinsäure und Kali fügt man zu 10 cc Wein 1 cc einer Lösung von Aetzkali, von der 1 l 10 g Schwefelsäure (H_2SO_4) sättigt. Zu einer zweiten Probe von 10 cc desselben Weines giebt man 0,5 bis 0,75 g Mononatriumtartrat, rührt um und erwärmt gelinde bis zur vollständigen Lösung. Nach dem Verdunsten beider Flüssigkeiten im Exsiccator über Schwefelsäure nimmt man jeden der beiden Verdunstungsrückstände mit 5 cc eines 33 %igen Alkohols auf, dekantirt die Lösung durch ein kleines Filter und wäscht den Rückstand mit einer Lösung aus, welche aus einer gesättigten Weinsteinlösung besteht, die im Liter 333 cc Alkohol enthält. Die Acidität dieser Lösung entspricht ungefähr 0,5 g Weinstein. Schliesslich wäscht man noch mit 5 cc eines 33 %igen Weingeistes aus. Man hat nun noch zu bestimmen: 1. die Gesammtmenge des Weinsteins, die sich aus dem, wie oben gezeigt, erhaltenen Weinstein ermitteln lässt, und 2. die Gesammtmenge des Kalis, die sich in dem oben durch Mononatriumtartrat erhaltenen Niederschlage von Weinstein ermitteln lässt. Beide Bestimmungen erfolgen durch Titriren mit N.-Lauge. Vergleichende Bestimmungen nach diesem Verfahren und der Methode von Berthelot und Fleurieu zeigten scharfe Uebereinstimmung.

Zur Bestimmung des Weinsteines. Die Methode von Berthelot und Fleurieu, welche auf der Fällung durch Aether-Alkohol beruht, führt bei gegypsten Weinen zu falschen Resultaten, da nach Beobachtungen von Armand Gautier, Pasteur und Magnier de la Source hierbei ein Theil der zum Weinstein gehörenden Acidität in Form von Calciumtartrat verloren gehen kann. Ein weit grösserer Fehler wird aber nach Sambuc[1] dadurch verursacht, dass auch Kaliumsulfat in den Niederschlag von Weinstein mit übergehen kann, und zwar nicht nur neutrales Sulfat, welches ja die nachfolgende Titration nicht beeinträchtigen würde, sondern auch saures Kaliumsulfat. Es ist also in einem solchen Falle unbedingt erforderlich, sich davon zu überzeugen, dass der Niederschlag auch wirklich aus Weinstein besteht, indem man denselben durch Glühen in Kaliumcarbonat überführt und dieses mit Säure titrirt. Uebrigens würde auch ein völlig neutraler, aus Kaliumsulfat bestehender Glührückstand noch kein Beweis für die Abwesenheit von Weinstein sein, da natürlich bei Gegenwart gleicher Moleküle von Weinstein und saurem Kaliumsulfat nach dem Glühen nur Kaliumsulfat zurückbleibt, indem die nach der Gleichung: $SO_4KH + C_4H_4O_6KH = K_2SO_4 + C_4H_6O_6$ entstehende freie Weinsäure verbrannt wird. Verfasser empfiehlt deshalb in solchen Fällen, den durch Aether-Alkohol erzeugten Niederschlag zu lösen, in der einen Hälfte der Lösung die Gesammtacidität, in der anderen die Schwefelsäure zu bestimmen und aus der gefundenen Menge der Schwefelsäure einen Schluss auf die Art des sauren Salzes zu ziehen. Den anderen Weg, statt der Schwefelsäurebestimmung die zweite Hälfte der Lösung einzudampfen, zu veraschen und mit Säure zu titriren, hält er für weniger zweckmässig. Der letzten Ansicht vermag Ref. sich nicht anzuschliessen, sondern hält diesen Weg vielmehr für den einzig

1) Journ. de Pharm. et de Chim 1898. VIII, 5.

möglichen und die Schwefelsäurebestimmung für völlig überflüssig. Folgende einfache Ueberlegung giebt das gewünschte Resultat:

Angenommen, der durch Aether-Alkohol erzeugte Niederschlag enthält x g Weinstein und y g Kaliumbisulfat. Derselbe verbraucht direct a g KOH, nach dem Glühen b g HCl. Da 1 Molekül Weinstein $C_4H_4O_6KH$ (= 188) 1 Molekül KOH (= 56) zur Neutralisation verbraucht, so erfordern x g Weinstein = $\frac{56 \times x}{188}$ g KOH, 1 Molekül Kaliumbisulfat (= 136) verbraucht ebenfalls 1 Molekül KOH (= 56), also y g Kaliumbisulfat = $\frac{56\ y}{136}$.

Als erste Gleichung ergiebt sich: (I) $\frac{56\ x}{188} + \frac{56\ y}{136} = a$. Nun wandelt 1 Molekül Kaliumbisulfat (= 136) 1 Molekül Weinstein (= 188) in Weinsäure über, welche beim Glühen verschwindet. Die y g Bisulfat zerstören also $\frac{188\ y}{136}$ g Weinstein, so dass nach dem Glühen eine $x - \frac{188\ y}{136}$ g entsprechende Menge Kaliumcarbonat zurückbleibt. Die aus 1 Molekül Weinstein entstehende Menge Kaliumcarbonat erfordert zur Neutralisation 1 Molekül HCl = 36,37, so dass das hier noch vorhandene Kaliumcarbonat

II) $\frac{36{,}37\left(x - \frac{188\ y}{136}\right)}{188}$ oder $\frac{36{,}3\ x}{188} - \frac{36{,}37\ y}{136} = b$ verbrauhct. Aus den beiden Gleichungen ergiebt sich: $y = 1{,}2143a - 1{,}5942b$. $x = 1{,}6785a + 2{,}5846b$.

Milchsäure in algerischen Weinen. Die ziemlich häufige Erscheinung, dass gewisse algerische Weine grössere Mengen von Milchsäure enthalten, erklärt Müller[1]), der durch eine Reihe von Analysen Gehalte bis zu 4,5 g Milchsäure in 100 cc Wein feststellte, durch eine eigenthümliche, durch ein besonderes Ferment bedingte Gährung der Lävulose, bei welcher dieselbe 72 % Mannit, 10,1 % Milchsäure und 15,1 % Essigsäure liefert. Diese Art der Gährung ist nicht mit dem sog. Umschlagen des Weines zu verwechseln, obgleich die das letztere verursachenden Mikroorganismen auch in Weinproben, welche von der Milchsäurefärbung befallen waren, aufgefunden wurden. Die Gehalte dieser Weine an Weinstein und Glycerin sind nämlich ganz normal, während diese Stoffe beim Umschlagen zuerst zerstört werden. Hingegen enthalten derartige Weine oft noch erhebliche Mengen unvergohrenen Zuckers. Daraus schliesst Müller, dass in Folge zu starker Erhitzung die alkoholische Gährung vorzeitig ihr Ende erreicht hatte, und dass der restirende Zucker ein günstiges Nährmedium für das Ferment der Milchsäurebildung darstellte.

Das natürliche Vorkommen und der Nachweis von Citronensäure im Wein wurde von Denigès[2]) beschrieben. Er fand in allen Weinen 5—6 cg Citronensäure pro 1 und hält diese geringen Mengen für einen natürlichen Bestandtheil der Weine. Grössere Mengen davon werden rothen wie weissen Weinen aber auch zum Zwecke der Aufbesserung nicht selten zugesetzt. Diese ermittelt man dadurch, dass man zu je 10 cc des zu prüfenden Weines 1—1,5 g Bleidioxyd giebt, tüchtig durchschüttelt, 2 cc Quecksilbersulfatlösung zufügt, nochmals tüchtig schüttelt und klar filtrirt. 5—6 cc des Filtrates lässt man dann einmal aufkochen, entfernt vom Feuer, fügt 1 Tropfen 2 %iger Permanganat-

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1897. VI. 516.
2) Journ. de Pharm. et Chim. 1898. 490.

lösung zu und schüttelt durch. Nach vollkommener Entfärbung giebt man wieder einen Tropfen Permanganatlösung zu und so fort bis zu 10 Tropfen. Bei unverfälschten Weinen stellt sich dann langsam eine schwache Trübung ein. Lag aber ein Zusatz von nur 0,1 g Citronensäure pro 1 vor, so trübt sich die Flüssigkeit sofort und der Grad der Trübung steigt mit der Menge der vorhanden gewesenen Citronensäure.

Ueber die schweflige Säure im Wein sagt Rieter[1]) auf Grund neuerer ntersuchungen, dass dieselbe in richtig vergohrenen Weinen bei mässiger Schwefelung in der Hauptsache als aldehydschweflige Säure vorhanden sei. Nur in seltenen Fällen darf angenommen werden, dass dieselbe an andere Weinstoffe gebunden sei. Welcher Art diese Stoffe sind, konnte mit Bestimmtheit nicht festgestellt werden. Verf. glaubt aber, dass es Extractivstoffe sein müssen und in diesen wieder vornehmlich der Zucker. Jedenfalls steht es nach seinen Untersuchungen fest, dass alle Weinextracte, d. h. auch solche aus alten, vollständig vergohrenen Weinen, SO_2 zu binden vermögen. Weiterhin ergab sich die Thatsache, dass im Gegensatz zu der aldehydschwefligen Säure die übrige gebundene SO_2 durch Luft zersetzbar ist.

Verschwinden von dem Weine zugesetzten Nitraten. Wie die Erfahrung gelehrt hat, ist, wenn Most oder Wein mit nitrathaltigem Wasser vermischt werden, in diesen die Salpetersäure nach einiger Zeit nicht mehr nachweisbar. Bekanntlich können mit Hilfe des Egger'schen Verfahrens noch 0,00015 g N_2O_5 in 100 cc Wein nachgewiesen werden. W. Seifert[2]) forschte nun dem Ursprunge der auffälligen Thatsache nach und fand, wie er wörtlich berichtet, „dass weder durch die Gährthätigkeit der Hefe im Traubenmoste, noch durch die Einwirkung des Kahmpilzes auf den Wein etwa vorhandene Nitrate aufgebraucht oder verändert werden, sondern dass zunächst die Essigsäurebacterien als die Ursache dieser Erscheinung anzusehen sind.“ Der Verf. lässt den chemischen Verlauf dieses Processes vorläufig noch unaufgeklärt, will aber darauf zurückkommen und auch noch andere im Weine anwesende Bacterien hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Salpetersäure prüfen.

Eine Anzahl gekochter Weine (*vini cotti*) aus der Provinz Teramo untersuchte G. Paris[3]). Die Weine werden dort gewöhnlich in kleinen Fässern aufbewahrt, aus welchem von Zeit zu Zeit Flüssigkeit abgezapft wird, so dass ein öfteres Nachfüllen erforderlich ist, wozu ein guter, ebenfalls gekochter, aber junger Wein verwendet wird. Die Weine stammten mit einer Ausnahme aus Mosten her, die auf die Hälfte eingedampft und dann mit wenig frischem Traubensaft versetzt worden waren. Sie waren dunkelgelb, klar, ohne ausgesprochenen Kochgeschmack, nicht süss, schmeckten deutlich nach gutem alten Malaga; bisweilen zeigten sie einen Theergeruch. Die flüchtige Säure betrug nur in 2 Fällen über 0,2 °/₀. In allen Weinen wurde mehr Lävulose als Dextrose gefunden. Eine scharfe Proportionalität zwischen den Gehalten an zuckerfreiem Extract und Asche wurde nicht beobachtet. Freie Weinsäure fand sich in keinem Muster. Der Gehalt an Sulfaten, auf K_2SO_4 berechnet, blieb unter 2 g pro Liter. Das Verhältniss zwischen Glycerin und 100 Gewichtstheilen Alkohol schwankte zwischen 6,8 und 13,9. Der Gehalt an Phosphorsäure betrug 0,036—0,192 g und derjenige an Eisenoxyd 0,00236 bis 0,00714 g in 100 cc; der Gehalt an zuckerfreiem Extract schwankte zwischen 2,92—6,69 g.

Afrikanischen Muscatwein hatte A. Bömer[4]) Gelegenheit zu untersuchen. Die Ergebnisse der Untersuchung sind folgende:

1) Schweiz. Wochenschr. 1898. 5. 2) Oesterr. Chem. Ztg. 1898. 285
3) Ztschr. f. Unters. der Nahr.- u. Genussmittel 1898. 164.
4) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussmittel 1898. S. 495.

	I. Ursprüngliche Probe	II. Vom Kloster in Algier direct bezogen. 1896er	III. 1897er.
Specifisches Gewicht	1,0386	1,0399	1,0426
		100 cc enthielten g:	
Alkohol	12,19	13,36	12,81
Extract	14,98	15,71	16,21
Mineralstoffe	0,153	0,156	0,179
Gesammtsäure	0,386	0,387	0,355
Flüchtige Säure	0,047	0,049	0.025
Nicht flüchtige Säure . . .	0,325	0,326	0,324
Glycerin	0,282	0,269	0,270
Zucker (Invertzucker) . . .	12,75	13,23	14,36
Dextrose[1])	5,90	5,97	6,65
Laevulose[1])	6,85	7,26	7,71
Polarisation im 100 mm-Rohr	—3° 27′	—3° 48′	—3° 52′
Schwefelsäure	0,023	0,017	0,020
Gesammtschweflige Säure . .	0,0212	0,0159	0,0072
Freie schweflige Säure . . .	0,0004	—	0,0003
Phosphorsäure	0,014	0,014	0,012
Kali	0,061	0,076	0,071.

Die Weine haben also bei hohem Alkoholgehalt einen niedrigen Glyceringehalt, ferner einen sehr niedrigen Gehalt an zuckerfreiem Extract, Stickstoff und Mineralstoffen. Sie wären hiernach für Kunstproducte, die einen Alkohol- und event. auch einen Zuckerzusatz erhalten haben, zu erachten. Die abnorme Zusammensetzung der Weine erklärt sich durch die Bereitungsweise. Zur Herstellung werden nach Angaben des Klosters Trauben aus Südspanien genommen. Ein Theil der gelesenen Trauben wird gekeltert und der Most vergohren; dann wird dieser Wein destillirt und das Destillat mit einem zweiten Theile bis zu einem bestimmten Punkte vergohrenen Mostes gemischt. Diesen Punkt der Gährung zu treffen, bietet angeblich viele Schwierigkeiten. Nach dem Verfahren liefern 3 Stück des vergohrenen Mostes nur 2 Stück fertigen Muscatwein. Die Weine haben eine feurige Rheinweinfarbe. Das Bouquet derselben erinnert etwas an Kornbranntwein.

Die chemische Zusammensetzung des Champagners; von L. Grünhut[2]).

Vorarlberger Mostextract hatte nach M. und A. Jolles[3]) folgende Bestandtheile: Weinsäure, roher Weinstein, Lakritzen, Süssholzpulver, Kochsalz und Tannin.

Bezüglich der Verwendung von Salicylsäure und von Calciumsulfit zur Conservirung des Aepfelweins theilten E. H. S. Barley und Chas M. Palmer[4]) folgendes mit: Sie stellten je 6 Flaschen Aepfelwein bei einer Temperatur von 12—22° C. an die Luft und bedeckten nur ihre Oeffnung, um die Flüssigkeit vor Staub zu schützen, mit Uhrgläsern; Aepfelweine mit geringen Zusätzen von Salicylsäure von 1:20000 bis 1:5000 zeigten sehr er-

1) Berechnet nach Halenke u. Möslinger. Ztschr. f. anal. Chem. 1895. S. 263. 2) Ztschr. f. anal. Chem. 1898. 231. Ztschr. f. Unters. der Nahr.- u. Genussmittel 1898. 580. 3) Chem. Ztg. 1898. S. 455. 4) Chem. and Drugg. 1897. No. 909. Vol. LI. 487.

höhte Alkohol- und Essigsäurebildung, dieselbe blieb erst bei einem Zusatz 1 : 500 aus. Bessere Resultate erhielten sie durch Zusatz von Calciumsulfit. Hier genügt schon ein Zusatz von 1 : 2000, um stärkere Essigbildung zu verhindern.

Spirituosen.

Ein neues Ersatzmittel für alkoholische Genussmittel; von Max Issleib[1]).

Beiträge zur Anwendung der Antiseptika in der Brennerei; von A. Cluss und A. Feber[2]).

Branntweinuntersuchungen; von M. Mansfeld[3]).

Branntweinschärfen und -Essenzen, wie sie neuerdings zur Herstellung von Qualitätsbranntweinen Anwendung finden, haben in der Regel den Hauptzweck, einen fehlenden Gehalt an Alkohol durch Erzeugung eines kräftigen, brennenden Geschmackes dem Trinker unbemerklich zu machen. Aus den Untersuchungen von Polenske[4]) ist ersichtlich, dass die charakteristischsten Eigenschaften dieser Essenzen zunächst in ihrem Gehalt an Schärfe, Fuselöl und Estern zu suchen sind; in zweiter Linie könnten die ätherischen Oele und der Farbstoff genannt werden. Enthält eine Essenz sämmtliche, oder mehrere dieser genannten Substanzen, so tritt gewöhnlich eine davon in den Vordergrund und verleiht der Essenz ihren Charakter, Schärfe- und esterreiche Essenzen sind meistens mit Paprikaessenz, Branntweinschärfe, Verstärkungsessenz und ähnlich bezeichnet, während vorwiegend fuselölreiche Essenzen die Benennung Kornessenz oder Nordhäuser Kornbasis tragen. Die meisten dieser Präparate enthielten entweder die wirksamen Bestandtheile von Paprika, von Paradieskörnern oder Ingwer, einige auch reines Piperin. Als Aromatica scheint man in der Hauptsache Nelkenöl, Veilchenwurzelöl- und Gemische anderer ätherischer Oele zu gebrauchen. Ebenso wurde oft Vanillin angetroffen.

Die Bestimmung der Güte des Cognacs; von B. Jürgens[5]).

Ein gefälschter „feiner alter Cognac" enthielt nach B. Fischer[6]) in 100 cc 32,4 g Alkohol, 2,53 g Extract, 0,017 g Mineralstoffe, 1,26 g Invertzucker, 1,12 g Rohrzucker (Polarisation im 200 mm-Rohr + 1,89).

Der Cognac des Handels — kein Weindestillat, sondern ein Weindestillationsproduct. Der bei der Destillation direct erhaltene Roh-Cognac ist wegen seines hohen Alkoholgehaltes von 60—70 Vol.-% bekanntlich nicht ohne Weiteres geniessbar, sondern erfordert eine längere sachgemässe Kellerbehandlung. In erster Linie ist nach Pinette[7]) eine Verdünnung entweder mit Wasser oder mit verdünntem Spiritus erforderlich. Darauf lässt man ihn

1) Apoth. Ztg. 1898. 310. 2) Ztschr. Spirit. 1898. 2. 29; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- und Genussmittel 1898. 279. 3) Ztschr. f. angew. Chem. 1898. 449. 4) Arbeit. aus dem Kais. Ges. Amt. XIV. 3.
5) Farmaz. Journ. 1898. 254. Chem. Ztg. Rep. 1898. 180.
6) Jahresber. Unters.-Amt Breslau 1896/97. S. 13.
7) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1897. 578.

im Fasse lagern, wodurch er Farbstoffe und Extractivstoffe aus dem Holze aufnimmt, und schliesslich fügt man gewöhnlich, um ihn körperhafter und mundgerechter zu machen, bis zu 3 % Zucker hinzu. Wenig gelagerte Cognacs werden überdiess mit Caramel aufgefärbt und mit geringen Zusätzen von Südweinen parfümirt. Aus alledem schliesst Pinette, dass der Cognac nicht als ein Weindestillat, sondern als ein Product der Weindestillation bezeichnet werden muss. Diese Art der Herstellung lässt es begreiflich erscheinen, dass eine Unterscheidung von einem Cognac und von völligen Kunstproducten überaus schwierig ist, da eine bestimmte Grenze, bis zu welcher das Verschneiden des Roh-Cognacs zulässig ist, nicht feststeht, vielmehr zwischen echtem Cognac und Façon-Cognac zahllose Uebergangsstufen bestehen.

Zur Beurtheilung des Cognacs. Um sich vom chemischen Standpunkte aus ein möglichst zuverlässiges Urtheil über den käuflichen Cognac zu bilden, stellte sich Mansfeld[1]) selbst Cognac her, theils durch Destillation von reinem Weine über freiem Feuer, theils mittelst Destillation im Wasserdampfe. Die erhaltenen Producte untersuchte er und zog aus den Ergebnissen folgende Schlüsse: Jeder Cognac enthält freie Säure und Aldehyd, deren Mengen schwanken und für die Beurtheilung nur geringe Bedeutung haben. Furfurol findet sich vornehmlich in Cognac, der durch Destillation über freiem Feuer erhalten worden ist (Kleinbetrieb), übersteigt aber selten 0,001 g in 100 cc absolut. Alkohol. Cognac, bloss im Wasserdampfe destillirt, enthält zuweilen kein Furfurol. Wichtig ist der Gehalt an höheren Alkoholen, die nach dem Röseschen Chloroform-Ausschüttelungsverfahren bestimmt und als Amylalkohol berechnet werden. Die sogen. Fuselöle können bis zu einem Volumprocent (auf absoluten Alkohol berechnet) betragen. Der Gehalt an Estern ist geringer.

Bei der Untersuchung eines Cognac ist es nöthig, ausser der Bestimmung des Alkoholes und Extractes, welch' letzteres noch auf Tannin und Caramel zu prüfen ist, die natürlichen Bestandtheile echten Cognacs im abdestillirten Alkohol quantitativ zu bestimmen. Die freie Säure wird als Essigsäure, Aldehyde als Acetaldehyd, Furfurol, höhere Alkohole als Amylalkohol und Ester als Essigsäureäthylester berechnet. Pyridinbasen, welche bedeutungslos sind, werden als Ammoniak bestimmt. Die erhaltenen Werthe sind auf absoluten Alkohol umzurechnen, dann ist die Summe der natürlichen Bestandtheile zu ermitteln und das procentuelle Verhältniss der letzteren zu einander festzustellen, welches uns neben der Geruchs- und Geschmacksprobe Aufschluss geben wird, ob echtes Weindestillat oder Verschnitt mit reinem verdünnten oder mit Kartoffel- bezw. Melassespiritus vorliegt. Ein Kunstproduct, hergestellt aus Spiritus und Essenzen (ausgezeichnet durch hohen Oenanthäthergehalt), wird eine veränderte chemische Zusammensetzung erkennen lassen, und werden Furfurol und höhere Alkohole erniedrigt sein oder ganz fehlen. Die Verhältnisszahlen hat Mansfeld in einer Tabelle zusammengestellt.

Ist Methylalkohol ein normaler Bestandtheil in Rum und Arac?

---

1) Oesterr. Chem. Ztg. 1898. 167.

Nach H. Prinsen-Geerligs[1]) soll jeder Branntwein oder Schnaps, Likör oder Punsch, der Methylalkohol enthält, unter Mithilfe von denaturirtem Spiritus hergestellt sein. Demgegenüber macht G. Brandt[2]) darauf aufmerksam, dass viele alkoholische Getränke mit künstlichem Rum und ähnlichen Präparaten zubereitet werden, in welchen fast immer Methylalkohol zu finden ist, ohne dass denaturirter Branntwein zu ihrer Herstellung verwendet wurde.

Die Zusammensetzung des Zwetschenbranntweins; von K. Windisch[3]).
Ueber Slivowitzbereitung; von G. Tietze[4]).

Branntwein aus Bananen und Mangos wird nach Chalot[5]) in Gabun dargestellt. Man nimmt ca. 20 gelbreife Bananen, legt sie in ein 50 l fassendes Gefäss, das man mit Wasser füllt und lässt sie unter täglich einmaligem Umrühren 3 Tage fermentiren. Wenn das Fruchtmus zu Boden sinkt, deckt man das Gefäss zu und destillirt den Alkohol ab. Durch eine zweite Destillation reinigt man ihn. Aus Mangos macht man Branntwein, indem man die reifen Früchte in einem mit Löchern versehenen Gefässe zerquetscht und den Saft gähren lässt, worauf man abdestillirt und den Alkohol durch nochmalige Destillation über Holzkohle reinigt.

Zum Nachweis von pyridinhaltigem renaturirtem Spiritus in Spirituosen schlägt Look[6]) folgenden Untersuchungsgang vor: 10—15 Liter des fraglichen Productes werden bei gelinder Wärme unter Zusatz von Schwefelsäure bis zur möglichsten Entfernung des Alkohols destillirt und der Rückstand mit Aetzkali oder -natron nach Neutralisation der Schwefelsäure von neuem der Destillation unterworfen. Bei Gegenwart von Pyridin ist unter Umständen schon der widrig scharfe Geruch desselben in dem letzten Destillate wahrzunehmen. Das Destillat wird getheilt und mit einer Lösung von Kadmiumchlorid bezw. Quecksilberjodid-Jodkalium versetzt. Haben sich Niederschläge gebildet und abgesetzt, was entsprechend der vorhandenen Menge von Pyridin oft mehrere Tage dauert, so werden sie abfiltrirt, mit kaltem Wasser einige Male ausgewaschen und alsdann mit Kalilauge sofort, am besten in einem geschlossenen Reagensglase erhitzt. Die Gegenwart von Pyridin erkennt man an dem charakteristischen Geruch desselben nach Abnahme des Korkes.

Zum Nachweise von renaturirtem Spiritus in Spirituosen. H. Herzfeld[7]) bemerkt zu der von Look gebrachten Mittheilung dass die Denaturirung nicht mit einem Gemenge aus 2 Theilen rohem Holzgeist und 1 Theil Pyridinbasen, welches in dem Verhältniss von 3 l zu 100 l reinen Alkohols zugesetzt wird, geschieht, sondern mit einer Mischung aus 4 Theilen Denaturirungsholzgeist und 1 Theil Pyridinbasen, welche im Verhältniss von 2,5 l zu 100 l reinen Alkohols dem zu denaturirenden Al-

---

1) Apoth. Ztg. 1898. S. 132. 2) Chem. Ztg. 1898. 118.
3) Arb. a. d. Kaiserl. Ges.-Amt. 1898. 309; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- und Genussmittel 1898. 802. 4) Zeitschr. Spirit. 1898. 16. Zeitschr. f. Unters. der Nahr.- u. Genussmittel 1898. 281. 5) Der Tropenflanzer 1898. No. 2. 6) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1898. S. 316. 7) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1898. S. 389.

kohol zugesetzt wird. Die Renaturirung gelingt, was die Abscheidung des Pyridins betrifft, leicht und vollkommen, wenn 10—15 mal soviel Schwefelsäure angewendet wird, als zur Neutralisation des Pyridins erforderlich ist. Das im Denaturirungsholzgeist zu ca. 20 % vorhandene Aceton aus dem Branntwein durch Destillation abzuscheiden, gelingt selbst auf guten Rectificirapparaten nicht. Desshalb empfiehlt es sich, zum Nachweis von renaturirtem Spiritus auf den Nachweis von Aceton zurückzugreifen.

Essig.

Essiganalyse und Zusammensetzung von reinem Obstweinessig. Als besonders charakteristisch für Obstweinessige hat Albert W. Smith[1]) erkannt, dass die Asche derselben bei verhältnissmässig niedriger Temperatur anfängt sich zu verflüchtigen und schmilzt. Er dampft deshalb zur Aschenbestimmung nicht mehr als 10 cc ein und verascht bei niedriger Rothgluth. Als ferneres Kennzeichen vermag die selbst durch Natriumlicht nicht verdeckte Kaliumflamme der Asche zu dienen, und ihr niedriger Gehalt an Chloriden und Sulfaten bei beträchtlichen Mengen von Alkaliphosphaten und Carbonaten.

Zur Bestimmung der festen Substanz werden 5 bis 10 g eingedampft und im Wassertrockenschranke getrocknet. Die Gesammtacidität ermittelt man nach Verdünnen von 5 g auf 50 cc durch Titration mit Normalalkali und Phenolphthaleïn und berechnet auf Essigsäure. Die Asche bestimmt man durch Verbrennen von 10 g bei mässiger Temperatur und prüft dieselbe auf Flammenfärbung, sowie auf den Gehalt an Sulfaten und Chloriden. Die Alkalität und die Phosphorsäure werden in bekannter Weise in der Asche von 25 g bestimmt. Zur Prüfung auf Farbstoffe (Caramel), die regelmässig ausgeführt werden sollte, mischt Verf. 5 bis 10 cc mit 25 cc Paraldehyd und setzt bis zur klaren Lösung Alkohol zu. Nach 12 bis 24stündigem Stehen hat sich Caramel als klebriger dunkelbrauner Niederschlag abgesetzt, welcher nach dem Waschen mit etwas absolutem Alkohol an dem charakteristischen bitteren Geschmack und der Reduction von Fehling'scher Lösung erkannt werden kann.

Ueber Obstessig. Die in vielen Schriften über Obstverwerthung anzutreffende Behauptung, dass aus unreifem Fallobst, sowie aus den Pressrückständen der Obstweinfabrikation, ferner aus den bei der Herstellung von Dörrobst abfallenden Schalen, Kerngehäusen etc. durch einfaches Auspressen mit Wasser und Vergähren des gewonnenen Saftes Obstessig hergestellt werden könne, erklärt Josef Jettmar[2]) für durchaus falsch. Der Essig entsteht bekanntlich durch die Oxydation des Aethylalkohols, der seinen Ursprung wiederum dem Zuckergehalte der Früchte verdankt. Nun enthält unreifes Obst nach C. Portele viel zu wenig Zucker. Der saure Geschmack des aus solchem Obstsafte hergestellten Essigs beruht nur auf seinem geringen Gehalte von 2 bis 3 % Aepfelsäure, Weinsäure und Citronensäure. Etwas besser würde sich Obstwein zur Gewinnung von Obstessig eignen, doch sind auch hier Schwierigkeiten insofern zu überwinden, als der hohe Extractgehalt dieser Weine von 3 bis 8 % dieselben zu einem vorzüglichen Nährboden, der für die der Essigbildung feindlichen Bacterien

1) Chem. Ztg. 1898. Rep. 59.
2) Ztschr. f. Nahrungsmittelunters. etc. 1897. 345.

macht, während andererseits der Alkoholgehalt dieser Weine von 2 bis 4 % viel zu gering ist. Als einziges Mittel bleibt demnach nach Jettmar nur übrig, den Alkoholgehalt zu erhöhen. Er schlägt vor, dem Obstwein soviel Spiritus zuzusetzen, dass das Essiggut 7 bis 8 % Alkohol enthält, das Gemisch einige Tage stehen zu lassen, bis sich die Essigmutter (Bacterium aceti) bildet, und dieses Essiggut dann auf den ersten Essigbottich aufzugiessen. Nach einigen Tagen zieht man den fertigen Essig ab, versetzt denselben nochmals mit 3 bis 5 % Alkohol und giesst ihn nun in einen zweiten Bottich. Hier wird fast sämmtlicher Alkohol oxydirt, und es entsteht ein 10 bis 12 %iger Essig, der event. noch filtrirt und pasteurisirt werden kann. Das erhaltene Product ist zwar kein eigentlicher Obstessig, besitzt aber das angenehme Aroma und den feinen Geschmack der zu seiner Herstellung verwandten Früchte und verdient durchaus den Vorzug vor den verschiedenen sogenannten Fruchtessigen, die nichts anderes als mit künstlichen Fruchtäthern parfümirte Essige darstellen. Diese Producte, welche in Oesterreich nicht als Obstessig verkauft werden dürfen, sind leicht zu erkennen an dem Fehlen der Aepfelsäure und dem geringen Extractgehalt.

Wasser.

Hygienische Grundsätze für Wasserversorgungsanlagen; von Pfuhl[1]).

Ein aseptisches Filter. Zur aseptischen Filtration von Wasser hat A. Pannetier[2]) ein Filter aus Kohle und Manganperoxyd construirt, welches folgende Einrichtung besitzt:

Das Wasser passirt zunächst zwei Säcke aus dichtem Manillagewebe, von denen der erste mit Kieselerde, der andere mit einem Gemische von Kohle und Braunstein gefüllt ist. Die Reinigung der Filter erfolgt, ohne dass dieselben auseinander genommen werden müssten, indem man für 5 l Fassungsraum eine Lösung von 2 g Kaliumpermanganat in 2 l Wasser langsam hindurchsickern lässt, bis die Flüssigkeit roth abläuft. Das Permanganat wird dann durch Wasser verdrängt, worauf die Filtration ebenso reinlich und schnell wie zu Anfang von Statten geht.

Natriumsuperoxyd als Trinkwassercorrigens wurde durch Blatz[3]) empfohlen. Dasselbe zersetzt sich bekanntlich mit Wasser in Natriumhydrat und Wasserstoffsuperoxyd und ist daher zur Tödtung von Bacterien sehr brauchbar. Um den durch die Bildung von Natriumhydrat bezw. kohlensaurem Natron dabei entstehenden laugenhaften Geschmack im Trinkwasser zu beseitigen, setzt man vortheilhaft etwas Citronensäure (auf 1 Th. Na_2O_2 2 Th. Säure) hinzu. Eine Anzahl verschiedener diesbezüglicher Versuche ergab, dass stark bacterienhaltiges Wasser auf obige Weise mit Na_2O_2 ($^1/_{1000}$) und Citronensäure behandelt, nach 24 Stunden sicher keimfrei wird und schon nach 15 Stunden keine schädlichen Bacterienwirkungen mehr äussert.

Zur Enteisenung von Trinkwasser wurde von Lübbert mit Erfolg Tricalciumphosphat verwandt. Zur Bewältigung grösserer Wassermengen eignet sich diese Methode nach v. d. Pluijn[4]) jedoch nicht, da das sich amorph abscheidende Ferrohydrocarbonat bald eine schwer durchlässige Schicht bildet. Verf. verfährt desshalb mit Erfolg in der Weise, dass er Bimssteinstücke zunächst in einer Lösung von Natriumphosphat und dann

---

1) Oesterr. Sanitätswesen 1898. 61. 70. Ztschr. f. Unters. der Nahr.- u. Genussm. 1898. 584. 2) Journ. de Pharm. et de Chim. 1898. VIII. 234 3) Chem. Centralbl. 1898. II. 20. 4) Nederl. Tijdschr. Pharm.

in einer Lösung von Chlorcalcium, die mit etwas Ammoniak versetzt war, auskochte. Hierdurch wird einerseits ein grosskörniges Filtermaterial erhalten und andererseits das Phosphat dem Wasser in einer sehr grossen Oberfläche dargeboten.

Die Ursache des üblen Geruches und Geschmackes von Trinkwasser, welches in offenen Wasserbehältern sich befindet, wird bekanntlich in den meisten Fällen auf die Ausscheidung von Stoffwechselproducten verschiedener Kleinwesen und auf den Zerfall organischer Stickstoffsubstanzen zurückgeführt. Jackson und Ellms[1]) haben nun gefunden, dass die Cyanophyceen (Blaualgen): Anaboena, Aphanizomenon, Clathrocystis, Coelosphaerium und Rivularia beim Zerfall einen scharfen widerlichen Geruch, der von der Zersetzung theils phosphor- und schwefelhaltiger, theils stickstoffhaltiger Verbindungen herrührt, an die Wasseroberfläche gelangen lassen. Zu den Organismen, welche bei ihrem Wachsthume einen sehr aromatischen oder fischartigen Geruch bezw. Geschmack dem Wasser ertheilen, gehören die Diatomaceen: Asterionella, Meridion, Tabellaria, die Chlorophyceen (Grünalgen): Eudorina, Pandorina, Volvox, und die Infusorien: Bursaria, Cryptomonas, Dinobryon, Mallomonas, Peridinium, Synura und Uroglena. Eingehender wurde Anaboena circinalis studirt. Diese Cyanophycee vergiftet das Wasser sowohl durch ihre Stoffwechsel-, wie durch ihre Zerfallproducte.

Bemerkungen zu den heute üblichen hygienischen Wasseruntersuchungsmethoden. (Vorgetragen an der Jahresversammlung des schweiz. Apothekervereins in St. Gallen von H. Rehsteiner[2]).

Für die Beurtheilung von Trinkwasser auf Grund der chemischen und bacteriologischen Untersuchung sind in der letzten Hauptversammlung öffentl. Chemiker Sachsens nachstehende Beschlüsse gefasst worden[3]):

1. Trifft bei einem Wasser hohe Keimzahl mit dem Vorhandensein von Ammoniak, salpetriger Säure, grossen Mengen gelöster organischer Substanzen (hoher Permanganatverbrauch, Schwärzen des Abdampfungsrückstandes bei dem Erhitzen und Albuminoidammoniak u. s. w.) zusammen, so muss das Wasser unbedingt verworfen werden. 2. Liegt hoher Keimgehalt einerseits und liegen andererseits keinerlei belastende Momente hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung vor, so ist die Vermuthung berechtigt, dass das Wasser rein ist. Die hohe Keimzahl kann dann bedingt sein durch Fehler in der Wassergewinnungsanlage. In einem solchen Falle muss zunächst die Wassergewinnungsanlage einer Revision unterworfen werden. 3. Ist ein Wasser relativ reich an gelösten Bestandtheilen im Gesammten und weist es hohe Gehalte an Nitraten und Chloriden auf bei gleichzeitigem Vorhandensein von Ammoniak und mittleren Mengen von gelösten organischen Substanzen, so entstammt das Wasser einem verunreinigten Boden, wie er sich als Untergrund von Städten, Gehöften u. s. w. häufig findet. Ein solches Wasser kann bei einer einzelnen Untersuchung niedere Keimzahlen geben, aber bei einer Wiederholung nach Wochen hohe, ja auch sehr hohe Keimzahlen. Wenn man bei niederem Keimgehalt auf Grund einer einmaligen Untersuchung ein solches Wasser auch nicht geradezu beanstanden muss, so dürfte es doch stets gerathen sein, darauf hinzuweisen, dass ein solches Wasser unter anderen Verhältnissen verunreinigt werden kann. Denn während zu einer Zeit die Filtrationsfähigkeit des Bodens noch eine genügende war, kann sie unter anderen meteorischen Verhältnissen nicht mehr ausreichen, und kann dann eine Verunreinigung des Wassers eintreten.

---

1) Technology quaterly, X. 410. 2) Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. No. 35. 3) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1898. 3.

Zur Kenntniss über die Veränderungen und Schwankungen im Gehalte der Wässer; von Marco T. Lecco[1]).

Untersuchungen über die Methoden zur Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs; von G. W. Chlopin[2]).

Ueber die Bestimmung des Sauerstoffs im Wasser; von Albert Levy und Felix Marboutin[3]).

Ein empfindliches Reagens zur Bestimmung der Alkalinität der Trinkwässer stellt nach Cavalli[4]) eine einprocentige Lösung von Toluylenroth (salzsaures Dimethyldiamidotoluylphenacin) dar, welche ein schwach alkalisches Wasser anfangs orangegelb, dann blassroth färbt. Es soll hierdurch noch bei einer Verdünnung 1:100000 Alkalicarbonat deutlich nachzuweisen sein.

Die Bestimmung der Kieselsäure im Wasser geschieht nach Jolles und Neurath[5]) schnell und sicher auf kolorimetrischem Wege mit Hilfe von molybdänsaurem Kalium. Die Alkalimolybdate geben bekanntlich mit der Kieselsäure bei Gegenwart von freier Salpetersäure eigenthümliche gelbgefärbte Verbindungen von complicirter Constitution, ähnlich denen mit Phosphorsäure und mit Arsensäure. Zur Ausführung der kolorimetrischen Kieselsäurebestimmung bedient man sich einer Lösung von 8 g Kaliummolybdat in 50 cc Wasser, die mit 50 cc einer chemisch reinen Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. gemischt ist. Zur Ausführung der Bestimmung bringt man 20 cc des zu untersuchenden Wassers in ein enges Reagensgläschen von farblosem Glase, in welchem die Flüssigkeitsmenge eine etwa 18 cm hohe Schicht einnimmt, versetzt mit 1 cc der obenerwähnten Molybdatlösung und beobachtet die dadurch erzeugte Reaction. Schon vorher hat man in mehreren Reagensgläschen von genau derselben Weite je 20 cc destillirtes Wasser mit bestimmten Wasserglasmengen mit bekanntem SiO_2-Gehalt vermischt und darauf je 1 cc des Reagens hinzugefügt. Nunmehr bringt man alle Reagensgläschen in ein geeignetes Wasserbad und erwärmt auf etwa 80°. Alsdann vergleicht man die Färbungen, indem man von oben durch die Flüssigkeitssäule gegen eine weisse Fläche sieht. Die Befürchtung, dass etwaige Phosphorsäure oder Arsensäure die Färbung und damit das Resultat beeinflussen könnte, trifft in der Regel bei Mengen von 20 cc eines natürlichen Wassers nicht zu, weil der Phosphorsäuregehalt sich in so kleinen Grenzen bewegt, dass er erst in entsprechend concentrirten Mengen der Wässer nachgewiesen werden kann, während die Arsensäure in natürlichen Wässern ja im Allgemeinen nicht in Frage kommt. Verff. haben auf diese Weise mit Sicherheit noch 3 mg Kieselsäure im Liter nachgewiesen.

Nach Abscheidung der Kieselsäure lässt sich nach dieser Me-

---

1) Ztschr. f. Nahrungsm. Hygiene. Waarenkunde 1898. 45.
2) Arch. f. Hyg. 1898. 294. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- und Genussmittel 1898. 851. 3) Bull. Soc. Chim. 1898. 149. Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussmittel 1898. 289. 4) Chem. Centralbl. 1898. 6.
5) Ztschr. f. angew. Chem. 1898. 14.

thode auch die *Phosphorsäure im Wasser* bestimmen. Die Kieselsäure wird durch Abdampfen, Aufnahme mit Salpetersäure, Trocknen bei 130° C. u. s. w. abgeschieden. Die salpetersaure Lösung des Verdampfungsrückstandes wird filtrirt, worauf man das Filtrat je nach dem Gehalt an SiO_2 zu 20 oder 50 cc auffüllt und im letzteren Falle 20 cc zur Bestimmung verwendet. Die 1 % P_2O_5 enthaltende Vergleichsflüssigkeit wird durch Lösen von 53,23 g reinem Natriumphosphat $Na_2HPO_4 + 12 H_2O$ pro 1 Liter Wasser erhalten; durch Verdünnen derselben stellt man weitere Vergleichsflüssigkeiten mit 0,001, 0,00075, 0,00050 u. s. w. % P_2O_5 her.

Nachweis von Ferrosalzen im Wasser. Im Verlaufe ihrer Untersuchungen über die Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure und der Kieselsäure beobachteten A. Jolles und F. Neurath[1]), dass das beim Auflösen des gelben Molybdänniederschlages in Ammoniak und Eindampfen der Lösung erhaltene weisse Salz in 0,1 %iger wässeriger Lösung mit den Salzen der meisten Schwermetalle charakteristische Farbreactionen liefert, von denen die mit Ferrosalzen entstehende blaugrüne Färbung am stärksten ist und sich zu einer colorimetrischen Bestimmung des Eisenoxyduls eignen würde. Das erforderliche Reagens wird erhalten, indem man in bekannter Weise Natriumphosphatlösung mit Molybdänlösung fällt, den Niederschlag abfiltrirt, sorgfältig mit 60 %igem Alkohol auswäscht und dann in Ammoniak löst. Beim Eindampfen der Lösung hinterbleibt ein weisses krystallinisches Salz, dem die Verf. die Formel: $(NH_4)_3PO_4 \cdot 5(NH_4)_2Mo_2O_7$ beilegen. Wässerige Lösungen des Salzes geben beim Kochen mit Formaldehyd, hingegen nicht mit Acetaldehyd oder Benzaldehyd gelbe flockige Niederschläge. Auffallend ist das Verhalten gegen organische Säuren, indem sie sich gegen Oxysäuren, wie Aepfel-, Wein- und Citronensäure, ganz indifferent verhält, während sie mit den Homologen der Ameisensäure Gelbfärbung liefert. Nur eine Oxysäure, die Salicylsäure, färbt sich intensiv gelb. Zur Anstellung der Reaction auf Eisenoxydul bedient man sich einer $^1/_2$ %igen Lösung des Salzes, welche sich im Dunkeln aufbewahrt wochenlang unverändert hält, während conc. Lösungen, die etwa 2,3 % enthalten, zersetzlich sind. Versetzt man nun abgemessene Cubikcentimeter dieser Lösung einerseits mit dem zu prüfenden Mineral- oder Trinkwasser und andererseits mit bekannten Mengen Ferrosulfatlösung und vergleicht in genau gleich grossen Probirröhren die Stärke der eintretenden blaugrünen Färbung, so kann man daraus einen Schluss auf den Gehalt an Eisenoxydul ziehen.

Gleichzeitige volumetrische Bestimmung von Schwefelsäure und Kalk in Wasserproben. Nach Lucien Robin[2]) misst man in ein 100 cc.-Messkölbchen, dessen Hals oberhalb der Marke erweitert ist, 100 cc des zu untersuchenden Wassers ab, fügt je nach dem Gehalt desselben an Schwefelsäure und Kalk $^1/_2$ bis 1 cc der zur Ammoniakbestimmung nach Nessler benutzten alkalischen Lösung (100 g krystallisirte Natriumcarbonat, 50 g Aetznatron, 300 g Wasser) hinzu, erhitzt 5 Minuten lang zum gelinden Sieden und kühlt dann unter der Wasserleitung ab. Man ergänzt das Volum zu 100 cc schüttelt um und filtrirt. Der Filterrückstand dient zur nachherigen Bestimmung des Kalkes. 1. Bestimmung der Schwefelsäure: 50 cc des Filtrates werden mit 2 Tropfen Lackmustinctur versetzt und

1) Pharm. Centralh. 1898. 39. 380.
2) Journ. de Pharm. et de Chim. 1898. VII. 283.

mit einigen Tropfen Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction angesäuert, darauf zur Verjagung der Kohlensäure 3 bis 4 Minuten gekocht und dann durch einige Tropfen Ammoniak, ohne das Kölbchen vom Feuer zu nehmen, neutralisirt. Alsdann giebt man genau 10 cc $^1/_{20}$-Normal-Baryumchloridlösung hinzu, nimmt vom Feuer und lässt 15 Minuten absitzen, kocht darauf von Neuem auf und lässt 10 cc $^1/_{20}$-Normal-Chromatlösung hinzufliessen, welche durch Auflösen von 3,690 g Kaliumdichromat in Wasser, Uebersättigen mit Ammoniak und Auffüllen zu 1 Liter erhalten wurde, und welche der Baryumchloridlösung genau äquivalent sein soll. Man kühlt schnell ab, filtrirt und wäscht das Kölbchen mit so viel Wasser nach, dass das Filter zweimal davon gefüllt wird. Zu dem Filtrate giebt man 20 cc Ferrosulfatlösung (10 g kryst. Ferrosulfat und 20 cc Schwefelsäure zu 1 l gelöst) und titrirt den Ueberschuss an Eisenoxydul mit $^1/_{10}$-Normal-Kaliumpermanganat zurück. Ausserdem bestimmt man den Wirkungswerth der Chromatlösung, indem man 5 cc derselben mit 20 cc Eisensulfatlösung versetzt und mit Kaliumpermanganat zurücktitrirt und stellt schliesslich noch den Titer von 20 cc Ferrosulfat gegen Permanganat fest. Die Berechnung gestaltet sich in folgender Weise: Angenommen 20 cc Ferrosulfat + 5 cc Chromatlösung verbrauchen 16,0 cc Permanganat, 20 cc Ferrosulfat allein verbrauchen 19,0 cc Permanganat, so entsprechen 5 cc Chromatlösung 3,5 cc Permanganat. Nun wurden 50 cc des zu untersuchenden Wassers mit 10 cc Baryumchloridlösung und 10 cc Chromatlösung versetzt. Die Schwefelsäure des Wassers möge x cc Baryumchloridlösung gebunden haben, so eliminirten die übrigbleibenden 10—x cc genau ebensoviel Chromatlösung und in Lösung blieben x cc der Chromatlösung. Angenommen diese x cc Chromatlösung + 20 cc Ferrosulfatlösung verbrauchten 3,3 cc Permanganatlösung, so entsprechen, weil 20 cc Ferrosulfatlösung wie vorhin verbrauchen 19,5 cc Permanganatlösung, die x cc Chromatlösung = 19,5 — 3,3 = 16,2 cc Permanganatlösung. Da nun 5 cc Chromatlösung = 3,5 cc Permanganatlösung sind, so ist $x = \frac{5 \times 16{,}2}{3{,}5}$. Da die x cc überschüssiger Chromatlösung ebensoviel cc Baryumchloridlösung entsprechen, so ergiebt sich der Gehalt an Calciumsulfat zu x $\times$ 0,068 g. 2. Bestimmung des Kalkes: Der gleich zu Anfang erhaltene Niederschlag wird auf dem zurückgestellten Filter in 5 cc Salzsäure gelöst, und das Filter zum Auswaschen 2 mal mit heissem Wasser angefüllt. Die Lösung wird schwach ammoniakalisch gemacht, darauf mit 10 cc einer $^1/_{10}$-Normal-Ammoniumoxalatlösung versetzt und zu 100 cc aufgefüllt. Nach dem Umschütteln lässt man $^1/_2$ Stunde absitzen und filtrirt. Entweder kann man nun in einem aliquoten Theile, etwa 50 cc des Filtrates, die überschüssige Oxalsäure durch Kaliumpermanganat titriren, oder man filtrirt den Niederschlag (Calciumoxalat) ab, wäscht denselben zweimal mit ammoniakalischem Wasser, darauf mit heissem Wasser aus und löst ihn dann auf dem Filter in 5 cc Salpetersäure. Das

Filter wird zweimal mit heissem Wasser nachgewaschen, die Lösung aber auf 60° C. erhitzt und mit Kaliumpermanganatlösung titrirt. Die Anzahl Cubiccentimeter $^1/_{10}$-Normal-Kaliumpermanganat mit 0,028 multiplicirt ergiebt den Gehalt an CaO in 1 Liter. Dauer der Schwefelsäure- und Kalkbestimmung 1 Stunde.

Ueber eine angebliche „salpetrige Säure-Reaction" eines Wasserleitungswassers berichtete A. Bömer[1]). Ein Wasserleitungswasser gab auf Zusatz von Jodzinkstärkelösung und Schwefelsäure sofort eine starke Blaufärbung. Bei genauer Besichtigung fanden sich im Wasser äusserst feine schwarze Flöckchen, die sich beim Stehenlassen zu Boden setzten. Nach dem Filtriren des Wassers wurde die Jodzinkstärkereaction nicht mehr erhalten. Die schwarzen Flöckchen bestanden aus Manganoxyd bezw. Superoxyd. Sie waren dadurch, dass sie bei Gegenwart von Chloriden und freier Schwefelsäure aus der Jodzinkstärkelösung Jod frei machten, die Ursache der Blaufärbung gewesen. — Kurze Zeit nachher erhielt B. durch das Wasserwerk ein Stück Bleirohr, in dem sich ein starker dunkelbrauner bis schwarzer Belag befand. Derselbe enthielt in der Trockensubstanz 72,41 % Manganoxydul, 1,98 % Eisenoxyd, 1,02 % Kalk, 14,40 % disponiblen Sauerstoff, 10,19 % Sand, Thon etc. (aus der Differenz). Der Belag war also jedenfalls eine Ablagerung der früher beobachteten schwarzen Flöckchen. Woher die Manganverbindungen rührten, ob aus den Bodenschichten oder den Eisenrohren der Leitung konnte nicht festgestellt werden.

Bestimmung der salpetrigen Säure in Wasserproben. Wenn man zu einer nitrithaltigen Lösung Kaliumjodid und dann Essigsäure hinzufügt und eine bestimmte Zeit stehen lässt, so wird bei peinlicher Innehaltung derselben Versuchsbedingungen von gleichen Mengen salpetriger Säure stets die gleiche Menge Jod in Freiheit gesetzt, welche mit Natriumthiosulfat titrirt werden kann. Auf diesem Princip beruht folgende Methode von Lucin Robien[2]):

Falls das zu untersuchende Wasser farblos und klar ist; kann es direct verwandt werden; trübes Wasser ist vorher zu filtriren; gefärbtes Wasser wird zunächst durch Zusatz von Aluminiumsulfat und Natriumcarbonat entfärbt oder auch nach Zusatz von 2 cc Eisessig auf 100 cc Wasser destillirt. Sollte das Wasser Schwefelwasserstoff enthalten, so werden 125 cc mit etwas Silbersulfat versetzt, filtrirt und wie vorhin destillirt. Zu 50 cc des klaren, farblosen oder entsprechend vorbereiteten Wassers setzt man 2 cc einer 20%igen Kaliumjodidlösung, nach dem Umschütteln noch 2 cc Eisessig, schüttelt abermals um und lässt genau eine halbe Stunde stehen. Nach Zusatz von etwas Stärkekleister titrirt man das in Freiheit gesetzte Jod mit einer Lösung von Natriumthiosulfat, welche durch Verdünnen von 50 cc der $^1/_{10}$-Normallösung auf 1 l erhalten worden ist. Die den verbrauchten cc der Thiosulfatlösung entsprechende Menge freier salpetriger Säure in mg pro 1 entnimmt man folgender empirisch gefundenen Tabelle:

1) Ztschr. f. Nahr.- u. Genussmittel Unters. 1898. S. 401.
2) Journ. de Pharm. et de Chim. 1898. VII, 578.

cc Thiosulfat.	mg N_2O_3 pro 1 l.	cc Thiosulfat.	mg N_2O_3 pro 1 l.
0,4	0,1	13,3	2,1
0,9	0,2	13,7	2,2
1,4	0,3	14,2	2,3
2,1	0,4	14,4	2,4
2,7	0,5	14,9	2,5
3,5	0,6	15,2	2,6
4,3	0,7	15,5	2,7
4,9	0,8	15,8	2,8
5,9	0,9	16,0	2,9
6,6	1,0	16,3	3,0
7,3	1,1	16,4	3,1
8,0	1,2	16,5	3,2
8,8	1,3	16,6	3,3
9,6	1,4	16,8	3,4
10,5	1,5	17,0	3,5
11,1	1,6	17,3	3,6
11,6	1,7	17,4	3,7
11,9	1,8	17,5	3,8
12,2	1,9	17,6	3,9
12,7	2,0	17,7	4,0

Falls das Wasser nach Zusatz des Kaliumjodids sofort gelbbraun wird, muss es entsprechend verdünnt werden, Die Methode erlaubt noch, 0,1 mg salpetrige Säure in 1 l zu bestimmen und übertrifft demnach an Empfindlichkeit den Nachweis mittelst Methaphenylendiamin, während sie vor der Acetophenon-Methode den Vortheil hat, auch bei Anwesenheit von Salpetersäure ausführbar zu sein. Sollte man verhindert sein, die Titration genau nach Ablauf der vorgeschriebenen halben Stunde vorzunehmen, so kann man die zersetzende Wirkung der Essigsäure auf die Nitrite durch Zusatz von 10 cc concentrirter Natriumcarbonatlösung aufheben und die Bestimmung dann später nach dem Ansäuern ausführen.

Nachweis von Bleispuren im Trinkwasser. Da sehr minimale Mengen Blei nur schwierig mit Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden können, indem solche Spuren von Schwefelblei meist colloidal ausfallen und nicht filtrirbar sind, so wenden Antony und Benelli[1]) folgenden sinnreichen Kunstgriff an: Die zu prüfende Wasserprobe wird mit etwas Sublimatlösung versetzt und darauf mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Das ausfallende Gemisch von Schwefelblei und Schwefelquecksilber lässt sich gut filtriren. Das Filter wird getrocknet, durch Erhitzen das Quecksilbersulfid verjagt und das verbleibende Schwefelblei als Sulfat identificirt.

Zur Bestimmung geringer Mengen von Blei in Leitungswässern verfährt A. Liebrich[2]) folgendermaassen:

Das durch Einleiten von Schwefelwasserstoff erhaltene Bleisulfid wird verascht, dann die Asche mit Schwefelsäure und wenig Salpetersäure abgeraucht; das so erhaltene unreine Bleisulfat wird in etwas Kalilauge durch Erwärmen gelöst, die Lösung etwas verdünnt und mit Schwefelammonium

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1898. VII. 72.
2) Chem. Ztg. 1898. 225.

versetzt. Zur colorimetrischen Vergleichung der entstandenen Braunfärbung verwendet Liebrich bekannte Mengen Bleisulfat, welche in derselben Weise in Kalilauge gelöst und mit Schwefelammonium behandelt worden sind.

Robert Meldrum [1]) hat die *Einwirkung von Wasser auf metallisches Kupfer und Blei* studirt, indem er Wasserproben von verschiedener Zusammensetzung eine gewisse Zeit lang mit Kupferdraht in Berührung liess bezw. in Bleiröhren aufbewahrte und dann die Menge des gelösten Kupfers bezw. Bleies bestimmte. Die Untersuchungen hatten das bekannte Ergebniss, dass bezüglich der Löslickeit von Kupfer in Wasser ein etwaiger Ammoniakgehalt des Wassers eine Rolle spielt, während für die Löslichkeit von Blei die Härte bezw. der Kohlensäuregehalt des Wassers von wesentlichem Einflusse ist.

Kupfer-Nachweis im Wasser. Springer [2]) fand destillirtes Wasser, welches durch kupferne Condensationsröhren geleitet wurde, kupferhaltig; zum Nachweise des Kupfers diente Hydroxylaminhydrochlorid, dass als äusserst empfindlich bezeichnet wird, während bei Anwendung von Ammoniak oder Ferrocyanid das Wasser erst auf $^1/_{16}$ seines Volum eingedampft werden musste.

Zink in Trinkwasser fand Percy Richards [3]). Das Wasser wurde durch galvanisirte Eisenrohre geleitet und enthielt in 1 gallon 5,12 grains Zinkcarbonat.

T. L. Phipson [4]) hatte einige Wasserproben aus Madeira zu untersuchen, die auch durch galvanisirte Eisenrohre geleitet wurden und denselben Charakter zeigten. In einer Flasche fand sich ein reichlicher Niederschlag von Zinkoxyd und -carbonat. Abgesehen von der Zinkverunreinigung war das Wasser sehr rein. P. will für Trinkwasserleitungen galvanisirte Eisenrohre nicht mehr verwendet wissen.

Ueber eine *Verunreinigung von Wasser mit Kresolen*, hervorgerufen durch die Fabrikationsabfälle einer Gasfabrik berichtete F. Adam [5]).

Nachweis von Sulfocyaniden in den Trinkwässern; von Bouriez [6]). Verf. empfiehlt folgendes Verfahren bei den Verdachte der Verunreinigung durch Leuchtgas, wobei Sulfocyanide in Wasser auftreten können:

5—10 Liter Wasser werden auf etwa 15 cc eingeengt, der Rückstand filtrirt und in 3 Probirröhrchen vertheilt, von denen eins 1., das zweite 2 und das dritte 3 Tropfen der zehnfach verdünnten officinellen Eisenchloridlösung enthält. Ungeachtet der auftretenden Färbung giebt man in jedes Röhrchen das gleiche Volumen Aether und schüttelt. Färbt sich letzterer sofort, so ist Gegenwart von Sulfocyanid nachgewiesen, andernfalls setze man zu jedem Röhrchen tropfenweise Salzsäure unter stetem Umschütteln nach jeden Tropfen.

Ueber das häufige Vorkommen von Bacterium coli in natür-

---

1) Chemical News 1898. S. 209. 2) Durch Chem.-Ztg. 1898, 299. 3) Chemic. News 1897. S. 293. 4) ebenda 313. 5) Oesterr. Chem. Ztg. 1898, 93; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1898. 852. 6) Rép. de Pharm. 1898, 257; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1898. 850.

lichen Wässern hat G. Poujol[1]) zahlreiche Untersuchungen angestellt, die sich auf Quell-, Brunnen- und Flusswasser erstreckten. In 34 analysirten Proben fand er 22mal Bact. coli, unter 7 der isolirten Stämme waren 6 virulent. Wenn es auch manchmal wahrscheinlich war, dass die Anwesenheit von Bact. coli auf eine Verunreinigung mit Darminhalt hinwies, so konnte doch dieser Schluss nicht allgemein gezogen werden, zumal auch in tiefem Grundwasser und in Quellen, welche am Fusse unbewohnter und unbebauter Hügel zu Tage traten, Bact. coli nachgewiesen wurde. Auch P. ist daher der Ansicht, dass der Nachweis dieses Mikroorganismus bei der Ubiquität desselben nicht allein berechtigt, eine Verunreinigung des Wassers mit Darminhalt anzunehmen.

Versuche über die biologische Reinigung der Abwässer; von Th. Weyl[2]).

Bacterielle Wasserreinigung; von Percy Frankland[3]).

Das Absterben der Mikroorganismen bei der Selbstreinigung der Flüsse. Von E. Goldschmidt, A. Luxemberger, Fr. H. und L. Neumayer und W. Prausnitz[4]).

Aus eingehenden und sehr mühsamen Untersuchungen des Isarwassers bei München schliessen die Verf. folgendes: Die Selbstreinigung der Flüsse, d. h. das Verschwinden der eingeleiteten leblosen Verunreinigungen wird durch die Thätigkeit von Mikroorganismen nicht beeinflusst. — Das Verschwinden der durch das Gelatineverfahren nachweisbaren Mikroorganismen in verunreinigten Flüssen erfolgt während der Tages- und der Nachtstunden, ist also durch die Belichtung des Wassers nicht bedingt; diese scheint jedoch das Absterben der Mikroorganismen zu fördern. — Das Absterben der Mikroorganismen verläuft sehr schnell, und zwar gehen durchschnittlich nach einem Lauf von ca. 20 Kilometern in etwa 8 Stunden 50 % der eingeschwemmten Keime zu Grunde. Durch diesen Nachweis des raschen Absterbens der Bacterien findet die alte Erfahrung, dass Epidemien nicht flussabwärts ziehen, eine genügende, für die Praxis der Städtereinigung sehr wichtige Erklärung.

Ueber das Färben von Flussläufen. Um festzustellen, ob zwischen einem Bachlaufe und den Sickerrohren einer städtischen Wasserleitung eine Communication der Art bestehe, dass Wasser aus dem Bachbette in den Grundwasserstrom und von dort in die Sickerrohre der Wasserleitung gelange, gebrauchte Forster[5]) das Uraninkali von Meister, Lucius & Brüning, nachdem Nitsche festgestellt hatte, dass das Fluoresceïn selbst in ziemlich starker Concentration den Forellen und der Forellennahrung nicht schädlich sei. Es wurden etwa 200 m oberhalb des ersten Revisionsschachtes der betreffenden Wasserleitung eine Lösung des Fluoresceïnkaliums aus einer Mariotte'schen Flasche während 20 Minuten continuirlich in das Bachwasser fliessen gelassen. Die Menge der Farbstofflösung war so gewählt, dass das Bachwasser im Verhältnisse von 1:1 Million gefärbt wurde. Nach 3 Stunden zeigte das Wasser der Leitung im Revisionsschachte eine schwache Fluorescenz, die durch Zusatz von Alkali verstärkt wurde. — Ein älteres Fluoresceïnpräparat konnte noch erkannt werden, wenn 15 mg im Kubikmeter Wasser gelöst waren, von Eosin GGF wurden für den gleichen Zweck 49 mg und von Phenolphthaleïn 61 mg pro Kubikmeter H_2O gebraucht.

---

1) Compt. rend. de la soc. de biolog. 1897. N. 36. 2) Deutsche med. Wochenschr. 1898, S. 608 ff. 3) Pharm. Journ. 1898 (4). 336. 4) Hyg. Rundsch. 1898, S. 161. 5) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1898. S. 172.

Mineralwasser.

Beitrag zur Kenntniss der Quellsalze. Von W. H. Gilbert und O. Röseler [1]). Verff. treten in vorliegender Abhandlung dafür ein, an Stelle von „natürlichen“ Quellsalzen synthetische Substitute zu verwenden und letztere in den Arzneischatz aufzunehmen. Von den Fortschritten, welche die Quellsalzgewinnung durch die von Ludwig eingeführte Carbonisirung gemacht hat, können die Kochsalzwässer und solche, die keine grösseren Mengen von Bicarbonaten enthalten, keinen Nutzen ziehen. Nothwendig ist dieses Verfahren z. B. für Karlsbad, um den widerlichen alkalischen Geschmack der Soda durch den angenehmeren des doppeltkohlensauren Natrons zu ersetzen. Wie Verff. an Beispielen zeigen, kann das Abdampfen von Quellwässern nichts Besseres liefern, als wir im Stande sind, billiger synthetisch herzustellen. Es spricht ferner für die synthetischen Präparate der Umstand, dass wir die Zusammensetzung nach genauest erprobten Erfahrungssätzen bereiten können, während wir bei der Herstellung durch Abdampfen von Quellwässern gezwungen sind, das zu nehmen, was als lösliches Product der beim Abdampfen vor sich gegangenen chemischen Processe übrig bleibt. Allerdings scheint sich hier und dort bei der Gewinnung der natürlichen Quellsalze der Grundsatz eingeschlichen zu haben, nach dem Principe zu handeln: „il faut corriger la nature“. Diesem Gebahren, sowie der Reclame mit „natürlichen“ Quellproducten würde Einhalt geboten werden, ebenso der Fabrikation und dem Vertriebe künstlicher Quellsalze als Specialität unter dem Missbrauch des Namens einer Quelle und der dabei in Scene gesetzten Reclame, als leisten die künstlichen Ersatze ebensoviel oder sogar mehr, als die Quelle an Ort und Stelle, wenn man sich entschliessen könnte, für die natürlichen Salze synthetische Substitute in den Arzneischatz aufzunehmen. Ohne Wirkung sind jedenfalls diese Kochsalzgemische nicht, wie die zahlreichen Erfahrungen zur Genüge beweisen. Warum sollte ein Sal muriaticum compositum nicht ebensogut in dem Arzneibuch seinen Platz finden, wie das Sal Carolinum factitium.

Eine neue Methode zur *Bestimmung von Chlor, Brom und Jod in salinischen Wassern* giebt Percy A. E. Richards [2]) und zwar für die Fälle, in denen der Chlorgehalt den Jod- und Bromgehalt ausserordentlich übersteigt.

Zunächst wird der gesammte Halogengehalt vermittelst $^1/_{10}$ Normal-Sibernitratlösung bestimmt. Dann bestimmt man das Jod, indem man 250—500 cc mit Essigsäure und Wasserstoffsuperoxyd eine halbe Stunde lang behandelt, mit Chloroform auszieht und die Mischung dann nochmals im Scheidetrichter nach und nach mit grösseren Mengen Chloroform ausschüttelt und diese der zuerst angewendeten Menge beifügt. Alsdann wäscht man das Chloroform mit destill. Wasser aus und titrirt zur Bestimmung des Jods mit $^1/_{10}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung. Um zuletzt

1) Monatschr. f. pract. Balneol. 1898, S. 89.
2) The Chemic. News. 1897, Vol. 76 N. 1986. 293.

noch das Brom zu bestimmen, schüttelt man die jodfreie Flüssigkeit im Scheidetrichter mit Chlorwasser und Chloroform, zieht letzteres ab, schüttelt die wässerige Lösung abermals mit geringen Mengen Choroform, fügt dieses jenem zu, wäscht etwa vorhandenes Chlor durch mehrmaliges Ausschütteln mit Wasser aus und bestimmt das Brom, indem man der Lösung einige Krystalle Jodkali zugiebt und dann mit Natriumthiosulfatlösung titrirt. Durch Abzug des Jod- und Bromgehaltes von dem dem Silbernitratverbrauche entsprechenden Gesammthalogengehalte berechnet man dann den Chlorgehalt.

Neue Analyse der Heilquellen von Passug bei Chur. Von F. P. Treadwell[1]). 1000 g Wasser enthalten Gramm:

	Ulrikusquelle	Tafelwasser	Belvedraquelle
Natrium	20,420000	5,14800	0,86870
Kalium	0,461530	0,26699	0,09842
Lithium	0,028350	0,00067	0,00037
Ammoninm	0,049760	0,01900	0,00966
Strontium	1,106600	0,02922	0,05329
Baryum	Spur	Spur	—
Calcium	2,063400	3,34770	5,39800
Magnesium	1,089600	0,64183	0,39600
Eisen	1,116160	0,01339	0,10524
Mangan	0,003595	0,00738	0,01653
Aluminium	0,001030	0,00406	0,00232
Chlor	4,955000	1,12060	0,12954
Brom	0,039165	0,00720	—
Jod	0,009448	0,00259	0,00039
SO_4	1,437200	1,08020	0,29887
PO_4	0,000430	0,00106	0,00094
BO_2	0,080550	0,01970	0,00582
AsO_4	0,000220	Spur	Spur
SiO_3	0,263130	0,25160	0,28313
CO_2	27,732960	11,75487	9,94800
Summe	58,858228	23,71606	17,61615

Die Ulrikusquelle ähnelt den Quellen von Vichy, Selters, Fachingen und Tarasp, das Tafelwasser, gewonnen durch Zusammenleitung dreier Quellen, der Wildunger Helenenquelle, die Belvedraquelle wird nicht verglichen.

Spanisches Bitterwasser „Rubinat“ (Dr. Llorach). In der spanischen Provinz Lerida, 600 m hoch auf einem der letzten Ausläufer der Pyrenäen, liegt der Ort Rubinat, woselbst, wie Frz. C. Müller[2]) in München mittheilt, ein sehr gehaltreiches Bitterwasser mit einer gleichbleibenden Temperatur von 13° C. der Erde entströmt. Das Wasser schmeckt salzig-bitter, Licht und Wärme beeinträchtigen dessen therapeutische Eigenschaften nicht, und die bei längerem Verweilen des Wassers in der Kälte ausgeschiedenen Salze gehen beim Erwärmen wieder in Lösung. Nach einer im chemischen Laboratorium von Bender und Hobein in München ausgeführten Analyse enthält das „Rubinat“ (Dr. Llorach) in 1000 Gew.-Theilen:

Natriumsulfat	96,069	Gew.-Theile
Kaliumsulfat	0,305	
Magnesiumsulfat	3,451	
Calciumsulfat	1,860	
Natriumchlorid	1,995	
Feste Bestandtheile überhaupt	103,745	

Dieses Ergebniss stimmt mit einer von der Akademie der Medicin in Paris vorgenommenen Untersuchung fast genau überein. Wegen seiner ausgezeichneten Wirksamkeit wird die Rubinatquelle, eines der concentrirtesten

1) Baln. Ztg. No. 20. 2) Münch. Klin. Wochenschr. 1898. 738.

Bitterwässer, in neuerer Zeit immer mehr in Anwendung gezogen, besonders in Frankreich.

Königsberger Mineralquelle. Von Blochmann[1]). Verf. untersuchte eine Probe Wasser aus einem 108,5 m tiefen Brunnen, welchen ein Fabrikbesitzer Schmidt in Königsberg i. Pr. auf seinem Grundstücke gebohrt hatte. Das Wasser sprudelt 4,7 m über die Erdoberfläche. Es enthält im Liter 7,6 mg NaCl, 33,5 mg Na_2SO_4, 2,2 mg K_2SO_4, 508,4 mg Na_2CO_3, 16,8 mg $CaCO_3$, 3,6 mg $MgCO_3$ und 29,6 mg SiO_2. Wie Harzer Sauerbrunnen, Apollinaris etc mit Kohlensäure imprägnirt, schmeckt das Wasser ähnlich wie Soda- oder Selterwasser.

Untersuchung einer bei Wippenbach in Oberhessen, Kreis Büdingen entspringenden Mineralquelle; von T. Günther[2]).

Das Levico-Wasser findet seinen Ursprung in einem ausgedehnten Schiefergebiete, welches von Sprüngen und Klüften durchsetzt, der Wirkung von Luft und Wasser ausgesetzt ist. Zunächst findet eine Oxydation des in den Schiefer eingesprengten Schwefelkieses statt, wobei Eisensulfat und freie Schwefelsäure auftreten; letztere wirkt weiterhin auf viele Stoffe lösend ein, so dass das Wasser der „starken Quelle" welches klar, geruchlos, sauer reagirend, stark nach Eisen schmeckend ist, in 10000 Th. 78,577 Th. feste Bestandtheile (Sulfate von K, Na, NH_4, Ca, Mg, Zn, Cu, Pb, Mn, Fe, Al), darunter 4,77 Th. Magnesiumsulfat, 3,18 Th. Zinksulfat 46,02 Th. Eisensulfat, ferner 16,66 Th. freie Schwefelsäure und 0,06 Th. Arsenigsäure enthält. Das „Schwachwasser" enthält keine freie Schwefelsäure, nur 3,7 Th. Eisensulfat in 10000 Th., die anderen Sulfate und Arsen nur in Spuren. An der Quelle hat sich ein bisher noch nicht gekanntes Mineral von der Zusammensetzung 16 ($MgSO_4 . 7 H_2O$) + 3 ($ZnSO_4 . 7 H_2O$) + 2 ($FeSO_4 . 7 H_2O$) als Sinter abgesetzt[3]).

Levico, neue Analysen. Von E. Ludewig und von Zeynek. In 10000 Gewichtstheilen sind enthalten:

I. Starkwasser.	
Saures schwefelsaures Kalium	0,068,
„ „ Natrium	0,108,
„ „ Ammonium	0,081,
Schwefelsaures Calcium	3,581,
„ Magnesium	4,773,
„ Zink	3,178,
„ Kupfer	0,723,
„ Blei	0,019,
„ Mangan	0,145,
„ Eisenoxydul	46,027,
„ Aluminium	2,697,
Freie Schwefelsäure	16,660,
Arsenigsäureanhydrid	0,060,
Kieselsäureanhydrid	0,330,
Organischer Kohlenstoff	0,127,
Lithium, Strontium, Kobalt, Nickel, Antimon, Chlor, Phosphorsäure, Titansäure	Spuren,
Summe der gelösten Bestandtheile	78,577.

Specifisches Gewicht: 1,00714. Quellentemperatur: 14° C.

10,000 g Wasser lieferten durch Auskochen 413 cc Gas, das aus Kohlenstoffdioxyd 274,33 cc und Stickstoff . . . 138,67 „ bestand.

II. Schwachwasser.	
Schwefelsaures Kalium	0,048,
„ Natrium	0,094,
„ Calcium	2,753,
„ Magnesium	2,214,
„ Zink	0,197,
„ Eisenoxydul	3,703,
Doppeltkohlensaures Eisenoxydul	0,595,
Schwefelsaures Mangan	0,040,
Basisch schwefelsaures Aluminium	0,044.
Kieselsäureanhydrid	0,155,
Organische Substanz	0,128,
Freie Kohlensäure	0,783,
Summe der festen Bestandtheile	9,759,
Lithium, Strontium, Ammoniak, Kupfer, Kobalt, Arsen, Antimon, Chlor, Phosphorsäure, Titansäure	Spuren,

Quellentemperatur: 8,7° C.

10000 g Wasser lieferten beim Auskochen mit Kalilauge 121,5 cc Stickstoff.

1) Ztschr. f. Kohlens.-Ind. 1898, S. 132. 2) Ztschr. f. angew. Chem. 1898, 9; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1898, 285. 3) Südd. Apoth.-Ztg. 1898, 733.

Nach den Ergebnissen der chemischen Untersuchung sind die beiden Mineralquellen von Levico, wie die Baln. Ztg. ausführt, unter die sogenannten Vitriolquellen zu zählen. Das Starkwasser ist ausgezeichnet durch einen relativ beträchtlichen Arsengehalt; das Schwachwasser ist viel ärmer an gelösten Stoffen; der Arsengehalt ist hier nur gering, doch kann er immerhin bei der Verarbeitung von 10 l Wasser leicht und sicher ermittelt werden.

Ueber die Fabrikation kohlensäurehaltiger Getränke in Amerika. Von Adólf Convert[1]).

Ueber eine *Verunreinigung von künstlichen Mineralwässern durch Verwendung von nicht gewaschener Kohlensäure* berichtete L. Akmyanz[2]).

Trionalwasser; von Habermann[3]). Verf. empfiehlt bei Fällen von sehr hartnäckiger Schlaflosigkeit infolge von körperlichen und geistigen Ueberanstrengungen, von hochgradig neurasthenischen Zuständen und auch bei hysterischen Frauen die Anwendung des Trionals in Gestalt eines kohlensäurehaltigen Trionalwassers. Letzteres wird von Arn. Voswinkel, Berlin, dargestellt. Eine Flasche von ca. 330 cc Inhalt enthält 1 g Trional, sowie die hauptsächlichsten Bestandtheile des Selterswassers. Die günstige Wirkung wurde fast durchweg mit $^1/_2$, oft mit $^1/_3$ Flasche erreicht, was den Dosen 0,5 bis 0,3 g Trional entspricht. Der Hauptwerth des Trionalwassers scheint dem Verf. in folgendem zu liegen: 1. kleine und doch wirksame Dosis, 2. schnelle Ausscheidung, also Vermeidung jeder Nachwirkung, 3. Möglichkeit, das Mittel dieser Eigenschaften wegen lange zu gebrauchen. — Bei schmerzhaften Zuständen versagt Trional auch in Form des Trionalwassers.

Luft.

Zur Bestimmung von Kohlenoxyd in der Luft. Um selbst minimale Mengen von Kohlenoxyd auf rein chemischem Wege zu bestimmen, kann man nach Maurice Nicloux[4]) die Eigenschaft desselben heranziehen, durch Jodsäureanhydrid bei 150° C. zu Kohlensäure oxydirt zu werden und dabei gleichzeitig eine äquivalente Menge Jod in Freiheit zu setzen, welche in einfacher Weise nach dem Verfahren von Rabourdin ermittelt werden kann. Zur Ausführung der Analyse bedient sich Verf. dreier hintereinander geschalteter kleiner U-förmiger Röhren mit seitlichen Ansätzen, wie sie bei der Elementaranalyse Verwendung finden. Die erste derselben enthält festes Aetzkali, die zweite mit Schwefelsäure getränkten Bimstein, während die dritte, deren Schenkel bis zu Beginn des Versuches zugeschmolzen bleiben, mit Jodsäureanhydrid beschickt wird. Mit der letzteren ist eine Will'sche Vorlage verbunden, welche 5 cc reine Natronlauge und 5 cc destillirtes Wasser enthält. Ein Aspirator ermöglicht, die Luft mit einer Geschwindigkeit von 10 cc in der Minute durch den ganzen Apparat hindurchzusaugen, Die zu untersuchende Luft, von der 1 l ausreicht, falls die Kohlenoxydmenge mindestens $\frac{1}{20000}$ beträgt, befindet sich in einem kleinen Kaut-

1) Apothek.-Ztg. 1898. 2) Chem. Ztg. Rep. 1898. 59.
3) Allg. med. Centr.-Ztg. 1898, No. 32. 4) Journ. de Pharm. et de Chim. 1898. VII, 343.

schuksack und wird durch den Apparat hindurchgeleitet. Die Kaliröhre befreit dasselbe von Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure, welche ebenfalls Jod in Freiheit setzen würden. Spuren mitgerissener Feuchtigkeit bleiben in der zweiten, mit Schwefelsäure beschickten Röhre zurück, und das trockene, gereinigte Gas gelangt nun in die Jodsäure enthaltende Röhre, welche in einem Oelbade auf 150° C. erhitzt wird. Hier oxydirt sich das Kohlenoxyd, während das in Freiheit gesetzte Jod von dem Luftstrom mitgeführt in die Alkali enthaltende Will'sche Vorlage gelangt und absorbirt wird. Zur Bestimmung des Jods säuert man nach Rabourdin den Inhalt der Vorlage mit Schwefelsäure an, giebt einige Centigramm Natriumnitrit und 5 cc Chloroform oder besser Schwefelkohlenstoff hinzu und schüttelt kräftig durch. Das frei werdende Jod geht in das Lösungsmittel über und verleiht demselben eine Färbung, deren Intensität mit einer unter denselben Bedingungen erhaltenen Lösung von 0.1 mg Kaliumjodid pro Cubikcentimeter verglichen wird. Aus der Reactionsgleichung: $5CO + 2JO_3H = 5CO_2 + H_2O + 2J$ berechnet sich die dem Jod entsprechende Menge Kohlenoxyd. Das Volum des Kohlenoxydes in Cubikcentimeter bezogen auf 0° und 760 mm erfährt man aus der Formel $CO = \frac{KJ}{2,97}$ oder für praktische Fälle hinreichend genau $\frac{KJ}{3}$; der grösste mögliche Fehler beträgt kaum 10 %. Da beim Beschicken der dritten Röhre mit dem Jodsäureanhydrid das Hineindringen von Spuren organischer Substanz kaum zu vermeiden ist, so muss man vor Beginn der eigentlichen Analyse den Apparat mehrere Stunden lang blind gehen lassen, um die organischen Stoffe zu zerstören. 2 bis 3 Liter kohlenoxydfreier atmosphärischer Luft geben keine Spur freies Jod, ebenso wie Wasserstoff und Methan ohne Einwirkung auf Jodsäureanhydrid sind.

Der Nachweis von Kohlenoxyd in der Luft der Städte. Unter Zugrundelegung der Beobachtung, dass die den Schornsteinen der Wohnhäuser und Fabriken entströmenden Gase ausser Kohlensäure noch etwa 6 bis 7 Vol. % Kohlenoxyd enthalten, hat Armand Gautier[1]) berechnet, dass der Gehalt der Atmosphäre an Kohlenoxyd für die Stadt Paris 8 Liter auf den Quadratmeter Oberfläche betragen muss. Indem er nun annahm, dass diese Menge sich auf eine Luftsäule von 300 m Höhe gleichmässig vertheilt, fand er, dass 1 cbm Luft 27 cc Kohlenoxyd enthält. Zum Nachweise so geringer Mengen versagen die meisten jetzt üblichen Methoden. Auch das Verfahren von Mermet[2]) ist hier unzuverlässig, da Acetylen und Aethylen ebenfalls in Kohlensäure übergeführt werden. Chromsäure in wässeriger Lösung oxydirt Kohlenoxyd nur ungenügend, ebenso wirkt Kaliumpermanganat-

1) Rép. de Pharm. 1898. 195. 2) dies. Ber. 1897. 823.

lösung 1 : 1000 in der Kälte sehr langsam, schneller in der Concentration 1 : 100. Ein ausgezeichnetes Reagens auf Kohlenoxyd ist jedoch 1 %ige Goldchloridlösung, welche mit dem reinen Gase fast augenblicklich in der Kälte reagirt, wobei das reducirte Gold mit purpurrother Farbe ausfällt. Doch hat das Reagens den Uebelstand, dass die Luft sorgfältig von jeder Spur Staub befreit und durch Kalilauge gewaschen werden muss, und dass sie keine Spur anderer reducirender Gase enthalten darf. Neben dem Goldchloride kommt noch wässerige Jodsäurelösung in Frage, welche zwar in Verdünnung 1 : 100 das Gas in der Kälte nicht oxydirt, dagegen in 10 %iger Lösung bei 100° C. merklich einwirkt, indem gleichzeitig Jod in Freiheit gesetzt wird. In gleicher Weise wird Jodsäureanhydrid durch Kohlenoxyd reducirt, indem nach der Gleichung $5CO + J_2O_5 = 5CO_2 + 2J$ ein dem Kohlenoxyd gleiches Volum Kohlensäure entsteht unter gleichzeitiger Abscheidung von Jod. Man kann also entweder die gebildete Kohlensäure messen oder das freie Jod titriren. 1 cc Kohlenoxyd entspricht 0,00227 g Jod. Zur Bestimmung des Volum der entstandenen Kohlensäure bedient sich Verf. des Verfahrens von Müntz und Aubin, nach welchem man die Kohlensäure an Aetzkali bindet, das entstehende Kaliumcarbonat mit Schwefelsäure zersetzt und die freiwerdende Kohlensäure über Quecksilber auffängt und misst. Das Verfahren hat den Vortheil, dass Jodsäure die Kohlenwasserstoffe der Methanreihe nicht angreift, während die Olefine auch hier theilweise Oxydation erleiden.

Methode, um Kohlenoxyd bei Gegenwart von Spuren von Kohlenwasserstoffen in der Luft zu erkennen und zu bestimmen. Anknüpfend an die vorstehende Abhandlung zeigte A. Gautier [1]), dass das bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Jodsäureanhydrid frei gemachte Jod durch pulverförmiges reducirtes Kupfer sich sehr exact sammeln lässt. Die von dem Verfasser angestellten Versuche ergaben, dass auf 100° erhitztes reducirtes Kupfer vollständig die der Luft beigemischten Joddämpfe absorbirt, selbst wenn in 10 Litern Luft nur 0,01 mg Jod enthalten sind. Ferner wurde durch die Versuche bewiesen, dass 0,0044 cc Kohlenoxyd, die in 10 Litern Luft enthalten sind, 0,01 mg Jod frei machen. Verfasser hat nun das Verfahren auch auf Luft angewandt, in der neben dem Gase reducirende Kohlenwasserstoffe enthalten sind. Die Luft wurde zu diesem Zwecke mittelst Glaswolle von den festen, darin suspendirten Stoffen befreit, passirte dann 2 leicht geneigte Röhren von 0,8 m Länge, die mit Glasperlen und Kalilauge zur Beseitigung von Kohlensäure gefüllt waren, dann zwei Röhren mit Phosphorsäureanhydrid und Schwefelsäure zur Entfernung der Feuchtigkeit. So von Kohlensäure befreit und getrocknet, gelangt die Luft in ein Gefäss mit Jodsäureanhydrid, dem dann ein Rohr mit Kupfer sich anschliesst, das

---

1) Compt. rend. 126. 1299.

eine wie das andere auf 100° erhitzt. Hieran schlossen sich Röhren zum Sammeln von Kohlensäure und Wasser. Lässt man wenigstens 200 l Luft den Apparat passiren, so wird alles Kohlenoxyd und ein Theil der Kohlenwasserstoffe oxydirt. Es resultirt Kohlensäure und Wasser, die man beide sorgfältig wägt. Das Gewicht des Sauerstoffs, das ihnen entspricht, kann man leicht berechnen. Auf der anderen Seite zeigt das Gewicht des Jodsäureanhydrides nach Beobachtungen einen Gewichtsverlust an, der, abgezogen von demjenigen, der durch die Bindung des Jods an das Kupfer entstanden ist, genau die Sauerstoffmenge giebt, die aus dem Jodsäureanhydrid entwichen ist. Dieses Gewicht ist, bezogen auf den aus der Gesammtmenge des Wassers und der Kohlensäure berechneten Sauerstoff, niedriger als der auf das Kohlenoxyd bezogene Sauerstoff. Multiplicirt man diese Differenz (d) mit 1,75 (bezogen auf das Gewicht des Sauerstoffs und des entsprechenden Kohlenoxydes), so erhält man das Gewicht des Kohlenoxydes, das in der analysirten Luft enthalten war.

Nachweis sehr geringer Kohlenoxydmengen durch Palladiumchlorür. Nach einem Verfahren von Potain und Drouin[1]) leitet man die zu untersuchende Luft in langsamem Strome, und indem man sie aus einer feinen Spitze in sehr kleinen Bläschen austreten lässt, durch 10 cc einer 0,1 %igen Lösung von Palladiumchlorür, welche mit 2 Tropfen Salzsäure angesäuert sind. Etwa vorhandenes Kohlenoxyd oxydirt sich dabei, während gleichzeitig metallisches Palladium als schwarzer Belag an den Wänden der Röhre abgeschieden wird und die Anfangs gelbe Lösung sich allmählig entfärbt. Zur annähernden Schätzung der Menge des zersetzten Palladiumchlorürs benutzt man die colorimetrische Bestimmung der Farbenannahme, indem man die Farbe der filtrirten Flüssigkeit mit derjenigen der ursprünglichen Lösung vergleicht. Die Menge des zersetzten Palladiumchlorürs ist zwar nicht genau derjenigen des Kohlenoxydes entsprechend, doch lässt sich durch einen empirischen Versuch die Menge Kohlenoxyd feststellen, welche unter genauer Innehaltung der Versuchsbedingungen eine gewisse Menge Palladiumchlorür zersetzt. Ferner beobachteten die Verf., dass Kohlenoxyd in abgeschlossenen Luftmengen sich freiwillig zu Kohlensäure oxydirt.

Die Bestimmung minimaler Schwefelwasserstoffmengen in der Luft von R. B. Lehmann[2]).

Nachweis von Russ in der Luft. L. Heim[3]) fängt den Russ in Glasschaalen von etwa 20 c Durchmesser in Carbolwasser auf; das Russwasser wird zunächst mit Alkali, später mit Säure gekocht. Nun wird der Russ auf einem gewogenen Filter von 10 cc Durchmesser gesammelt und bei 30 bis 50facher Vergrösserung unter dem Mikroskop eine Ausmusterung der nicht zum Russ gehörenden Bestandtheile vorgenommen. Darauf wird das Filter getrocknet und gewogen. Es empfiehlt sich, nicht mehr als 50 mg Russ auf einem Filter zu sammeln. Hat man Russfilter von bekanntem Gehalt vorräthig, so kann man auch durch Vergleichung eine annähernde Schätzung des Russes vornehmen.

---

1) Journ. de Pharm. et de Chim. 1898, VII. 495.
2) Arch. f Hyg. 1897, 262; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussmittel 1898. 69.
3) Hyg. Rundsch. 1897. 769.

Gebrauchsgegenstände.

Nachweis und Bestimmung des Bleies in Weissblechen und Nahrungsmittelconserven von P. Carles[1]).

Erfahrungen über das Verhalten der Nickelkochgeschirre im Haushalte von E. Ludwig[2]).

Verzinkte Eisengefässe sind unbrauchbar in der Küche, weil, wie H. Weefers-Bettink und J. v. Eick[3]) nachgewiesen haben, sogar Leitungswasser beim Stehen in solchen Gefässen zinkhaltig wird. Kalbfleisch nahm beim Kochen mit Kochsalz besonders viel Zink auf, was eine eigenthümliche Rothfärbung des Fleisches zur Folge hatte. Wasser, mit 2 % Milchsäure versetzt, gab nach eintägiger Aufbewahrung in einem verzinkten Eisentopfe die Zinkreactionen, ebenso 2%ige Kochsalzlösung nach dreistündigem Kochen in gleichen Gefässen.

Fett und Alkalibestimmungen in Seifen und Beurtheilung der Seifenfettsäuren auf Grund des Refraktometers; von Huggenberg[4]).

Bestimmung des neutralen Fettes in den industriellen Fettsäuren; von F. und J. Jean[5]).

Die Werthbestimmung des Mineralmaschinenfettes; von R. Kissling[6]).

Zur Analyse vulkanisirter Kautschukwaaren; von C. O. Weber[7]).

Die Bestimmung von Mineralbestandtheilen in Gummiwaaren. Statt der einfachen Verbrennungsmethode räth L. de Koningh[8]) zu folgendem Verfahren:

5 g der fein zertheilten Substanz werden in einem Becherglase mit 50 cc starker Salzsäure übergossen. 1 Stunde stehen gelassen, dann 1 Stunde bei 70° erwärmt und darauf mit 50 cc Wasser verdünnt. Das Nichtgelöste wird auf einem Filter gesammelt und mit Wasser ausgewaschen, was geraume Zeit in Anspruch nimmt. Der Filterinhalt wird in eine gewogene Porcellanschaale gebracht, zunächst auf dem Wasserbade, dann 3 Stunden lang bei 105° getrocknet und gewogen. Nach dem Glühen wird aus der Asche das Gewicht der in Salzsäure nicht gelösten Stoffe berechnet; es ist hauptsächlich Baryumsulfat, meist zu 10%. Will man auch auf Silikate prüfen, so wird das Baryumsulfat (der Glührückstand) in starker Schwefelsäure gelöst und durch Wasserzusatz wieder ausgefällt. Auch die salzsaure Lösung kann für sich untersucht werden. Zur Bestimmung etwa vorhandener fremder organischer Substanzen wird die Hälfte der Salzsäurelösung mit der neunfachen Menge Wasser verdünnt und nach dem Zusatze von 30 g Magnesiumsulfat mit Kaliumpermanganat titrirt. Ein Vergleich mit trocknem Pepton zeigt, dass dieselbe Menge Kaliumpermanganat, welche nöthig ist, um eine Auflösung von 2,5 g Gummi dauernd roth zu färben, dasselbe bewirkt bei einer Auflösung von 30 mg Pepton. Es dürfen also nicht mehr als 30 mg eiweissartige Stoffe (= 1%) aus dem Gummi durch Salzsäure ausgezogen werden.

Einige Worte über die Conditionirung und Prüfung der Faserstoffe; von L. Losseau[9]). Unter Conditionirung versteht man die sorgfältige Herstellung eines Durchschnittsmusters eines Faserstoffes verbunden mit der Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes desselben. Verf. bespricht dann ausführlich die Bestimmung des Wassers, des Fettes, der Nummerirung, der

---

1) Journ. Pharm. Chim. 1898, 184; Ztschr. f. Unters. d. Nahr. u. Genussmittel 1898. 519. 2) Oesterr. Chem.-Ztg. I. 1898, S. 3. 3) d. Apoth.-Ztg. 1898. 121. 4) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1898. 163. 5) Ztschr. f. ang. Chem. 1898, 255; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussmittel 1898. 721. 6) Chem. Ztg. 1898, 22, 78; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussmittel 1898. 361. 7) Ztschr. f. ang. Chem. 1898. 313. 8) Nederl. Tijdschr. voor Pharm., Chem. en Toxicol. 1898. Mai. 9) Bull. assoc. belg. Chim. 1898, 309; Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussmittel 1898. 521.

Zug- und Torsionsfestigkeit der Wolle. Zur *Bestimmung des Baumwollegehaltes einer Wolle* werden 10—20 g bei 110° getrockneter Wolle 10 Minuten mit einer 1 bis 2%igen Natronlauge gekocht, wodurch die Wolle in Lösung geht, während die Baumwolle zurückbleibt, die alsdann mit Wasser gewaschen, bei 110° getrocknet und darauf gewogen wird. Zur Berechnung des Baumwollgehaltes des natürlichen Faserstoffes nimmt man für Baumwolle einen Wassergehalt von 8 ½ % und für Wolle einen solchen von 17 % an.

Zur *Bestimmung des Indigotins auf der Faser;* von A. Buir und F. Rung [1]).

Zur Bestimmung des Leimes empfahl Ferdinand Jean [2]) auf dem Congresse für angewandte Chemie folgendes neue Verfahren, welches günstigere Ergebnisse liefern soll, als das gegewöhnliche, auf der Fällung mittelst Tannin und Alaun beruhende.

1 g Leim wird mit kaltem Wasser aufgeweicht, auf dem Wasserbade gelöst und auf 100 cc bei 35° aufgefüllt; 10 cc dieser Flüssigkeit = 0,1 g Leim werden mit 10 cc einen 1%iger Taninlösung unter Zusatz eines Gemisches von 5 g Natriumchlorid und 1 g Natriumbicarbonat geschüttelt, welches zur vollständigen Ausscheidung der Leim-Gerbstoffverbindung dient. Dann wird rasch abfiltrirt und mit einer Natriumchloridlösuug von 23° Ré. ausgewaschen. Das Filtrat wird in einem Kolben aufgefangen, der bei 45 cc und 60 cc Marken trägt. Sobald 45 cc filtrirt sind, werden von einer 4 g Jod im Liter enthaltenden Jodlösung Tropfen für Tropfen zugesetzt, bis ein Tropfen des Gemisches mit Stärkelösung reagirt; dann verdünnt man auf 60 cc und setzt bis zum Eintreten derselben Reaction wieder Jodlösung zu. Der Reinheitsgrad des angewendeten Tannins wird durch Bestimmung mittelst thierischer Haut festgestellt. Der Titer der Jodlösung wird durch Titriren mit Tanninlösung (0,1 g im Liter) in 60 cc gefunden. Die zur Fällung des Leimes angewendete überschüssige Tanninmenge ist bekannt, ebenso die bei der Fällung in Lösung gebliebene, so dass man aus dem Unterschiede den Leim berechnen kann, indem man annimmt, dass 100 Theile Tannin = 88,5 Theilen Leim entsprechen.

Der Nachweis des Arsens in Theerfarben für welchen im Deutschen Reiche eine Methode amtlich vorgeschrieben ist, geschieht nach Ortmann [3]) bequemer und schneller und dabei ebenso sicher, wenn man wie folgt verfährt:

5 g des trocknen Farbstoffes, oder die entsprechende Menge von Farbstofflösung (die natürlich vorher bis fast zur Trockne einzudampfen wäre) werden in einer tubulirten Retorte mit einigen Kubikcentimetern concentrirter Eisenchlorürlösung und wenig Wasser versetzt; ein durch den Tubulus der Retorte dicht eingesetztes, nahezu bis auf den Boden reichendes Rohr wird mit einem Chlorwasserstoffentwickelungsapparate verbunden und nun wird unter Erwärmen der Retorte eine Stunde lang Chlorwasserstoffgas eingeleitet. Die in der Vorlage angesammelte Flüssigkeit wird sodann entweder so wie sie ist, oder nach vorheriger Behandlung mit chlorsaurem Kalium, in den Marsh'schen Apparat eingetragen. Eine halbe Stunde darauf wird die Glühröhre des Apparates betrachtet und ein etwa vorhandener Spiegel auf sein Verhalten beim Erhitzen (Knoblauchgeruch), gegen unterchlorigsaures Natron, sowie gegen Schwefelwasserstoff geprüft.

Zum Nachweis des Arsens in Theerfarbstoffen, welche zur Färbung von Lebensmitteln dienen sollen, fehlen in Deutschland amtliche Vorschriften

---

1) Ztschr. f. angew. Chem. 1898. 904.
2) Ztschr. f. angew. Chem. 1898. 255.
3) Oest. Sanitätsw. 1898. 9.

über die Grösse der Einwage, während für gefärbte Lebensmittel durch die Anweisung vom 10. 4. 1888. 20 g der Trockensubstanz vorgeschrieben sind. Hefelmann[1]) empfiehlt, bei allen trockenen Theerfarbstoffen ohne Rücksicht auf deren specifische Färbekraft eine Menge von 1 g in Arbeit zu nehmen, wie bisher meist üblich war. Uebersteigt diese Menge auch schon bei Weitem die Anforderung der Anweisung vom 10. 4. 88. für gefärbte Lebensmittel, so hat sich doch die Farbentechnik bisher durch diesen Prüfungsmodus nicht beschwert gefühlt. Die meisten vom Verf. in den letzten 10 Jahren untersuchten Theerfarbstoffe, welche zur Färbung von Lebensmitteln bestimmt waren, erwiesen sich als arsenfrei, die arsenhaltigen enthielten in 1 g nur selten mehr als 0,5 mg Arsen. Verf. schlägt vor, die Einwage im Gutachten anzugeben.

Nachweis von Arsen und Antimon. Tapeten, Farben oder Stoffproben untersucht man auf Arsen und Antimon am zweckmässigsten in der Weise, dass man nach dem Vorgange von Hager die Substanz zunächst mit concentrirter Salpeterlösung tränkt, dann trocknet und verascht. Der Rückstand wird mit überschüssiger Kalilauge gekocht und vom Ungelösten abfiltrirt. Das Filtrat wird mit Schwefelsäure angesäuert und zur Zerstörung etwaiger organischer Reste mit Kaliumpermanganat behandelt. Die so erhaltene Lösung bringt P. H. Conradson[2]) in ein etwas Zink (oder auch Magnesiumband) und verdünnte Schwefelsäure enthaltendes Reagensglas, dessen Hals mit einem Wattepfropf verstopft ist, und prüft das entwickelte Gasgemenge auf Arsen und Antimon mit Hilfe von vier verschiedenen Reagenspapieren, welche über die Mündung des Reagensglases gelegt werden. Die Reagenspapiere wurden in folgender Weise hergestellt: Bei No. 1, 2 und 3 versetzt man runde Stückchen Filtrirpapier in der Mitte mit 1 bis 2 Tropfen Bleiacetat-, Silbernitrat- und Quecksilberchloridlösung. Zur Herstellung von No. 4 bringt man 2 Tropfen Salpetersäure auf das Papier und dann in die Mitte des Säurefleckes 2 Tropfen Jodkaliumlösung (1 : 10). In einem blinden Versuche prüft man zunächst die Reagentien Zink und Schwefelsäure für sich allein mit Papier 1 und 2 auf Schwefel und Arsen. Wenn diese Verunreinigungen nicht zugegen sind, fügt man die wie oben beschrieben, vorbereitete Lösung des Untersuchungsobjectes hinzu und deckt Papier 1 über das Reagensglas. Bleibt dasselbe ungefärbt, so ist auch die Substanz frei von Schwefel und man kann Papier 2 anwenden. Bleibt dieses unverändert, so ist die völlige Abwesenheit von Arsen und Antimon erwiesen, tritt aber eine Färbung ein, so können das eine oder beide gesuchte Elemente nebeneinander zugegen sein. Zur näheren Feststellung deckt man No. 3 über das Glas. Ein rein citronengelber Fleck, der allmählich blass gelblich braun wird, deutet auf alleinige Anwesenheit von Arsen, während Antimon einen bräunlich grauen Fleck verursacht. Tritt eine gelbe Färbung gar nicht auf, sondern zeigt sich gleich zu Anfang ein grauer oder brauner Fleck, ohne jeden gelben Anflug, so ist Arsen überhaupt nicht zugegen, dagegen Antimon wahrscheinlich. Zum Schluss prüft man noch mit Papier No. 4. Antimon erzeugt hellgelbe Farbe, welche mit der Zeit in Dunkelgelb mit orangefarbigen Randflecken übergeht. Arsen wie auch Wasserstoff sind auf das „Nitrojodpapier“ ohne Einwirkung.

1) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1898. S. 371.
2) D. Chem. Ztg. 1897. Repert. 189.

VII. Toxikologische Chemie.

Das Zerstören der organischen Substanzen in der forensischen Analyse. Um den mannigfachen bei der Zerstörung organischer Substanzen durch Salzsäure und chlorsaures Kalium auftretenden Uebelständen, so dem Entstehen einer breiigen Masse und den belästigenden, nie zu vermeidenden Chlordämpfen im Laboratorium zu begegnen, schlägt v. d. Mark[1]) folgenden Weg vor: Die mit starkem Spiritus behandelten, dann ausgepressten und vom Spiritus möglichst befreiten organischen Substanzen giebt er in einen Erlenmeierschen Kolben von 1 Liter Inhalt, übergiesst sie mit 200 cc 25%iger reiner Salzsäure und fügt 5 g reinen Mangansulfats zu. Der Kolben wird mit einem doppelt durchbohrten Korke verschlossen, durch dessen eine Oeffnung ein Scheidetrichter geht, durch die andere ein rechtwinkeliges Glasrohr, welches mit einem Gummischlauch verbunden wird, der in ein Becherglas mit Wasser ausmündet. Der Scheidetrichter wird zum Theil mit 50%iger Salpetersäure gefüllt. Der Apparat wird auf das Wasserbad gestellt und, wenn die Temperatur auf 60—70° gestiegen ist, die Salpetersäure in kleinen Portionen, nachdem die jedesmalige Reaction beendet ist, zufliessen gelassen. Auf 350 g der frischen organischen Substanz verbrauchte v. d. Mark 30 g Salpetersäure. Nach Verlauf von 17 Minuten verwandelte sich der Inhalt des Kolbens in eine klare Flüssigkeit, auf der eine helle Schicht Fett mit etwas Muskelsubstanz lag. Nach dem Erkalten konnte die Flüssigkeit klar abkolirt werden. Sie wurde zum Verjagen von noch etwa vorhandenem Chlor auf dem Wasserbade erwärmt, und es konnte dann Schwefelwasserstoff eingeleitet werden.

Ueber die Reactionen mit Guajaktinctur. Gegen die Brauchbarkeit der bekannten Guajakreaction zum Nachweise von Blut, Cyanwasserstoffsäure etc. erhebt Pierre Breteau[2]) eine Reihe gewichtiger Einwände. Als Hauptfehler betrachtet er die übergrosse Zahl der Substanzen, mit denen die Blaufärbung eintritt, und tadelt ferner, dass die Reaction unter gewissen, gar nicht näher bekannten Umständen eintreten kann, sowie dass sie bei

---

1) Pharm. Weekbl. 1898. No. 44.
2) Journ. de Pharm. et de Chim. 1898. VII. 569.

den bekannten Stoffen bisweilen im Stiche lässt, wenn die Versuchsbedingungen nur ganz wenig abgeändert werden. In erster Linie gilt dies von den Fällen, in denen zur Herbeiführung der Reaction gleichzeitiger Zusatz von insolirtem Terpentinöl erforderlich ist, also besonders von der van Deen'schen Reaction auf Blut. Wenn man zu einigen cc Wasser einen Tropfen Blut und darauf etwas Guajaktinctur hinzusetzt und schüttelt, so zeigt sich nicht die mindeste Einwirkung. Der Zusatz eines einzigen Tropfens insolirten Terpentinöls ruft sofort eine intensive Blaufärbung hervor. Um festzustellen, ob diese Reaction wirklich allein von dem Oxyhämoglobin verursacht werde, versetzte Verf. defibrinirtes Blut mit dem gleichen Volum Wasser, fügte nach einiger Zeit einen grossen Ueberschuss absoluten Alkohols hinzu und filtrirte ab. Der Niederschlag wurde getrocknet, mit Wasser aufgenommen und die Lösung mit etwas Weinsäure versetzt, um die letzten Spuren Oxyhämoglobin zu entfernen. Gab er zu dieser farblosen Lösung nun einige Tropfen Guajaktinctur und insolirtes Terpentinöl, so trat auch hier Blaufärbung ein, wenngleich etwas schwächer als vorhin. Ebenso zeigte sich die Reaction, wenn das Blut vorher durch Erhitzen auf 100° C. coagulirt war, sowie mit fauligem Blute. Es muss also im Blute ausser dem Oxyhämoglobin eine sehr beständige Substanz vorkommen, welche Guajaktinctur bläut. Auffallender Weise zeigte sich nun, dass Milchserum, selbst nach dem Kochen ebenfalls Guajaktinctur und insolirtes Terpentinöl blau färbt, wodurch leicht schwere Irrthümer hervorgerufen werden können. Besonders bedenklich erscheint dem Verf. die grosse Empfindlichkeit der Reaction gegen Kupfersalze, welche bei der überaus grossen Verbreitung des Kupfers leicht Verwechselungen herbeiführen kann. Auch Thierkohle bläut Guajaktinctur. Die ernstesten Bedenken aber gegen die Brauchbarkeit der Reaction leitet Verf. aus der Beobachtung her, dass schon Papier allein Blaufärbung giebt. Bekanntlich schreibt man die Thatsache, dass mit Guajaktinctur imprägnirtes Papier in einer Phosphor und etwas Wasser enthaltenden Flasche blau wird, der Entstehung von Ozon zu. Nun zeigte Verf., dass nicht die mindeste Blaufärbung eintrat, wenn er das Reagens auf einem Porzellandeckel oder in einer Capillare einführte, so dass nur das Papier Ursache der Färbung sein konnte. In der That nahm das Guajakpapier auch dieselbe blaue Farbe in einer völlig ozonfreien Atmosphäre an, die etwas auf 100° erhitztes Terpentinöl enthielt. Demnach erscheint die Reaction auf Phosphor völlig illusorisch, und ebenso ist es mit dem Nachweise von Cyanwasserstoff mittelst eines Guajaktinctur und Kupfersalz enthaltenden Papierstreifens, da auch dieser in gewöhnlicher Luft, welche etwas Terpentinöl enthält, blau wird. Auf eine so trügerische Reaction aber lassen sich keine toxikologischen Untersuchungen gründen! Das bisher Gesagte gilt nur von den Reactionen, welche die Anwesenheit von insolirtem Terpentinöl erfordern. Für die Stoffe, welche ohne Ver-

mittelung des Terpentinöls Guajaktinctur blau färben, wie die Oxydasen, behält die Reaction ihre volle Bedeutung bei.

Eine Kritik der Methoden für die forensische Ausmittlung von Alkaloiden hat A. Seyda[1]) veröffentlicht.

Ueber die gerichtlich-chemische Aumittlung pflanzlicher Gifte. Wenn man zur Abscheidung der Alkaloide nach dem bekannten Gange von Stas-Otto arbeitet, so erhält man oft amorphe Rückstände, welche entweder ein Alkaloid vortäuschen oder, wenn dasselbe wirklich, aber in geringer Menge vorhanden ist, verdecken können. Nach Kippenberger tragen daran meist die in faulenden Leichentheilen stets entstehenden Peptone die Schuld. Um auch aus solchen Organtheilen die pflanzlichen Gifte möglichst vollständig und gleichzeitig fast frei von fremden Beimischungen, besonders von Proteïnstoffen, welche die Reactionen stören, zu erhalten, verfährt v. Senkowski[2]) in folgender Weise:

100 g Leichentheile, Gedärme und Leber, werden fein zerschnitten, mit 100 cc Wasser übergossen und mit Weinsäure deutlich angesäuert. Nach eintägigem Stehen filtrirt man ab und lässt zu dem etwas trüben Filtrate aus einer Bürette so viel frisch bereitete 10%ige Tanninlösung, welche frei von Gallussäure sein muss, zufliessen, bis eine abfiltrirte Probe mit Tannin keine Trübung mehr giebt; auf 100 g Leichentheile werden etwa 10 bis 15 cc verbraucht. Unmittelbar darauf giebt man so viel Hautpulver hinzu, dass eine abfiltrirte Probe mit Eiweiss keine Tanninfällung mehr liefert. Man lässt dann einige Stunden unter Umrühren stehen, um das etwa vorhandene Alkaloidtannat sicher zu zerlegen und filtrirt. Während des ganzen Processes ist darauf zu achten, dass die Flüssigkeit immer sauer bleibt. Das gewöhnlich klare und farblose Filtrat wird mit Aether oder Chloroform ausgeschüttelt. Im letzteren Falle versetzt man es zur Vermeidung von Emulsion zweckmässig mit 20% Alkohol. Der Verf. prüfte die Methode an Colchicin, Pikrotoxin, Strychnin, Atropin, Morphin, Helleboreïn und Strophanthin. Was die Reaction anbelangt, unter welcher die betreffenden Alkaloide in das Auschüttelungsmittel übergehen, so sind die Verhältnisse dieselben wie bei den anderen Methoden geblieben, doch veranlasst der Alkoholzusatz, dass gewisse Gifte, die in reinem Chloroform unlöslich sind, jetzt leicht aufgenommen werden, so z. B. das Helleboreïn, welches aus saurer, und das Morphin, welches aus ammoniakalischer Lösung bei Gegenwart von Alkohol in Chloroform übergeht. Strophanthin wird aus einer mit 20% Alkohol versetzten und mit Kochsalz gesättigten Lösung ebenfalls von Chloroform gelöst. Falls die Menge des Strophanthins nicht zu klein ist, kann es auch ohne Alkoholzusatz direct ausgesalzen werden. Noch eine Lösung 1 : 1000 giebt eine deutliche Trübung. Als besondere Vortheile seiner Methode betrachtet Verf. die Vermeidung des Erhitzens oder Eindampfens der wässerigen, oft sauren oder alkalischen Lösungen, was bei leicht zersetzlichen Giften, wie Atropin oder Aconitin von Bedeutung sein kann. Das Hautpulver kann auch bei der Darstellung der Alkaloide aus den Drogen, wobei man oft einen Niederschlag mit Tannin darstellen und denselben nachher zerlegen muss, mit Erfolg an Stelle des Bleihydroxydes benutzt werden, da dasselbe schon als harmloses Agens in wässeriger Aufschwemmung wirkt und ein Trocknen des Niederschlages entbehrlich macht. Zum Schluss weist Verf. darauf hin, dass die Einwirkung der Eiweissstoffe auf die Alkaloidtannate die Anwendung des Tannins als Antidot bei Alkaloidvergiftungen in Frage stellen kann.

---

1) Ztschr. f. öffentl. Chem. 1898. No. 19—21.
2) Ztschr. f. anal. Chem. 1898. 331.

Zur Ausmittelung der Alkaloide bei toxikologisch-chemischen Untersuchungen mit Hilfe des Perforators veröffentlicht H. Beckurts Versuche, von J. Alfred Mjöen[1]).

Isobutylalkohol zur Ausmittlung von Alkaloiden in forensischen Fällen empfiehlt Nagelvoort[2]), indem er darauf hinweist, dass diese Flüssigkeit in allen Fällen den lästigen und übelriechenden Amylalkohol ersetzen kann, wo letzterer nach der Stas-Otto'schen Methode bisher Anwendung gefunden hat. Wenn es sich um die Isolirung von Morphin handelt, thut man gut, den Isobutylalkohol zuzufügen, ehe die Lösung alkalisch gemacht wird.

Nachweis von Phenol und Bittermandelöl. Bekanntlich bilden Phenol und Benzaldehyd bei Gegenwart von Wasser entziehenden Mitteln Dioxytriphenylmethan, bei höherer Temperatur entstehen harzartige Producte, die sich mit intensiv violettblauer Farbe in Alkalien lösen. Versetzt man Benzaldehyd mit concentrirter Schwefelsäure, so färbt sich derselbe tief braun. Fügt man dann Phenol zu und erhitzt, so geht die Farbe in roth über, wobei sich harzartige Körper bilden, die in Wasser unlöslich, in Alkalien aber mit prachtvoll violettblauer Farbe löslich sind. H. Melzer[3]) benutzt diese Thatsachen, um bei gerichtlichen Untersuchungen Benzaldehyd und Phenol nachzuweisen. Man fügt zu 1 cc Phenol haltender, wässeriger Flüssigkeit (wozu natürlich das Destillat auf flüchtige Gifte dienen kann) 2 cc concentrirter Schwefelsäure, sowie 1—2 Tropfen Benzaldehyd und kocht einmal auf. Ist auf Benzaldehyd zu prüfen, so giebt man statt dessen einige Tropfen Phenol zu. Die anfangs braune Masse wird dunkelroth und es scheiden sich bei nicht allzu verdünnten Lösungen rothe Harzmassen ab. Alsdann lässt man erkalten, fügt 10 cc Wasser und so viel 20%ige Kalilauge hinzu, dass die Flüssigkeit deutlich alkalisch wird.

Für die *Erkennung des Acetylens in Vergiftungsfällen* zieht Vitali[4]) die Löslichkeit desselben in Aceton heran. Das mit 5—10% reinem Aceton vermischte Blut wird in einer Retorte im Wasserbade erwärmt und die mit letzterer verbundene tubulirte Vorlage, sowie ein sich an die Vorlage anschliessendes, etwas Aceton enthaltendes Kölbchen werden mit Eis gekühlt. Das Acetylen geht mit über und bleibt in dem in der Vorlage sich verdichtenden Aceton gelöst. Es lässt sich dann mittelst der charakteristischen Reactionen auf Acetylen erkennen.

Ueber den Nachweis des Atropins im Cadaver; von Modica[5]). Die Ausscheidung des Atropins geschieht für gewöhnlich sehr schnell und zum grössten Theil durch den Urin, zum kleinsten durch den Darm. Sie kann auch für therapeutische Dosen in seltenen Fällen bis 4 Stunden und darüber dauern. Das Atropin wird im Gegensatz zu den bisherigen Angaben nicht als solches, sondern im zersetzten Zustande entleert. Die zersetzende Wirkung

1) Apoth. Ztg. 1898. 591. 2) Nederl. Tijdschr. v. Pharm. 1898. 316. 3) Ztschr. f. anal. Chem. 1898. S. 345. 4) Boll. chim. farmac. 449; Chem. Zeit. 1898. Repert. 247. 5) Münch. med. Wchschr. 1898. S. 1075.

des Hundekörpers auf das Atropin-Molekül ist grösser als die des menschlichen Körpers, am intensivsten ist sie durch Fäulnis. Von 50 cg, welche dem Magen einer Kinderleiche einverleibt wurden, fanden sich nach 45 Tagen nur Spuren. Der gerichtliche Nachweis bei tödtlichen Dosen ist immer nur in relativ kurzer Zeit nach dem Tode zu führen.

Nachweis von Coniin mittelst Schwefelkohlenstoffs. Versetzt man eine alkoholische Lösung von Coniin mit einigen Tropfen Schwefelkohlenstoff und lässt einige Minuten stehen, so unterscheidet sich nach H. Melzer[1]) beim Arbeiten mit reinen Substanzen die Coniinlösung von einer gleich behandelten Nicotinlösung durch die je nach Concentration mehr oder weniger gelbe Farbe, welche namentlich bei durchfallendem Lichte auf weissem Untergrunde zu erkennen ist. Dieselbe macht sich bei Coniin schon in ziemlich beträchtlichen Verdünnungen bemerkbar. Setzt man nun zu diesen Lösungen 2—3 Tropfen einer wässerigen Kupfersulfatlösung (1 : 200), so entsteht, je nach Concentration, bei Coniin ein gelber bis brauner Niederschlag, bezw. eine eben solche Färbung, bei Nicotin nicht. Der Schwefelkohlenstoff braucht vorher durch Erhitzen nicht entfernt zu werden. 1 – 2 Tropfen Eisenchloridlösung (1 g Liqu. ferr. sesquichl. auf 100 cc Wasser) rufen selbst in Verdünnungen von 1 : 1000 bei Coniin eine bräunliche Färbung hervor. Bei einem grösseren Ueberschuss von Eisenchlorid giebt Nicotin leicht gelbliche helle Farbentöne, die sich allerdings von den deutlich braunen Färbungen des Coniins unterscheiden. Fügt man den mit Kupfersulfat versetzten, braun gefärbten Coniinlösungen Wasser zu und schüttelt mit Aether aus, so nimmt dieser die Farbe vollkommen auf, selbst bei Verdünnungen von 1 : 10000. Spartein, Lobelin, Anilin, Dimethylamin, Ammoniak geben in Lösungen von 1 : 500 keine dem Coniin ähnliche Reaction.

Nachweis von Nicotin mittelst Epichlorhydrin. Löst man einen Tropfen Nicotin in 2—3 cc Epichlorhydrin und erhitzt einmal bis zum Sieden, so färbt sich diese Lösung nach H. Melzer[2]) tiefroth. Coniin, in gleicher Weise behandelt, zeigt selbst bei längerem Kochen keine Röthung. Lobeliin giebt nur in concentrirteren Lösungen dieselbe Reaction; Anilin, Dimethylamin, Cadaverin, Ammoniak geben die Reaction nicht. Empfindlichkeitsgrenze 0,00025 g Nicotin.

Zum Nachweis von Pikrotoxin benutzt H. Melzer[3]) eine eigenthümliche, selbst bei kleinen Mengen deutlich hervortretende Reaction mit Benzaldehyd und concentrirter Schwefelsäure. Lässt man auf eine Spur Pikrotoxin 1—2 Tropfen etwa mit gleichen Theilen Alkohol verdünnten Benzaldehyd tropfen und giebt vorsichtig einen Tropfen concentrirter Schwefelsäure zu, so färbt sich das Pikrotoxin deutlich roth. Bewegt man nun das Gläschen

---

1) Ztschr. f. anal. Chem. 1898. S. 352. 2) ebenda S. 357. 3) ebenda S. 350.

hin und her, so ziehen sich von der Stelle, an welcher die Substanz liegt, rothe Streifen durch die Flüssigkeit. Andere wasserentziehende Substanzen, Zinkchlorid, Phosphoroxydchlorid etc. geben unter geeigneten Bedingungen eben solche Farbenreactionen. Benzotrichlorid verhält sich ähnlich wie Benzaldehyd. Arbeitet man mit grösseren Mengen, so entstehen wundervoll blaurothe Farbentöne, deren Isolirung trotz vieler Versuche noch nicht gelungen ist.

Die Einwirkung von Schwefelsäure auf Strychnin bei der Abscheidung des Alkaloids aus organischen Stoffen studirten Bailey und Lange[1]).

Als Identitätsreaction für Strychnin eignet sich nach W. Lenz[2]) die kürzlich von Tafel[3]) beobachtete gelbrothe Färbung, welche eine Strychninlösung in reiner verdünnter Salzsäure nach der Reduction mit Zink oder Natriumamalgam durch Behandlung mit Eisenchlorid annimmt. Besonders empfindlich ist diese Reaction nach Lenz' Versuchen allerdings nicht und desshalb für forensische Zwecke auch kaum zu verwenden. Die Empfindlichkeitsgrenze wurde bei Anwendung von Strychninsulfat und Zinkstaub schon bei etwa 3 mg gefunden.

Strychninähnliches Leichenalkaloid. Schon Amthor[4]) hatte ein solches Alkaloid aufgefunden, welches jedoch nur schwach bitter schmeckte, nicht tetanisirend wirkte und gegen einige Reagentien ein etwas abweichendes Verhalten zeigte. Neuerdings war auch Mecke[5]) in die Lage gekommen, festzustellen, ob ein von ihm aus einer bereits etwas verwesten Leiche gewonnener krystallinischer Körper Strychnin sei oder nicht. Die chemischen Reactionen desselben zeigten allerdings grosse Uebereinstimmung mit dem Strychnin, auffallend war aber zunächst der wenig bittere Geschmack des Körpers, und durch Einspritzung seiner Lösungen unter die Haut bei Fröschen ergab sich die völlige Ungiftigkeit der fraglichen Substanz. Die Thiere blieben gesund und hatten in keiner Weise reagirt, während Controlversuche mit weit weniger Strychnin innerhalb einer Stunde letal verliefen. Schliesslich fand Mecke noch folgende chemische Reactionen auf, mit Hilfe deren eine scharfe Unterscheidung des alkaloidischen Körpers vom Strychnin ermöglicht wurde. Chlorwasser wird milchig getrübt (wie durch Strychnin), nach dem Eindampfen und Befeuchten des Rückstandes mit Ammoniak zeigt dieser eine schmutzig grüne Färbung — anstatt eine gelblich weisse; Schwefelsäure, concentrirt, löst mit gelblicher Farbe, die allmählich in Kirschroth, zuletzt in Rosenroth übergeht — anstatt fast farblos zu bleiben. Fröhde's Reagens giebt eine schmutzig violette, später olivfarbene, dann grüne Lösung — anstatt eine farblose. Erdmann's Reagens erscheint gelb gefärbt — anstatt farblos zu bleiben. Man wird

1) Amer. Journ. of Pharm. 1898. S. 19. 2) Pharm. Ztg. 1898. No. 88.
3) Pharm. Ztg. 1898. No. 86. 4) Pharm. Centralh. 1897. S. 644.
5) Pharm. Ztg. 1898. 300.

durch obige Befunde wiederum an den störenden Einfluss der Leichenalkaloide bei forensischen Untersuchungen und gleichzeitig daran erinnert, mit den isolirten Stoffen stets physiologische Versuche anzustellen.

Ueber den forensischen Nachweis des Sulfonals äusserte sich Kippenberger[1]) auf der Jahresversammlung der Freien Vereinigung bayerischer Vertreter der angew. Chemie in Speyer dahin, dass das bisherige Isolirverfahren für Sulfonal nicht zum Ziele führe; man müsse vielmehr die Leichentheile u. s. w. zuerst mit Benzol oder Chloroform extrahiren, den Auszug verdunsten, den Rückstand mit 1 cc Petroläther ausziehen und dann erst in Wasser lösen. Die bisherigen Angaben, dass durch Erhitzen mit Eisenpulver, Mangansuperoxyd oder Cyankalium Mercaptan entstehe und dieses durch seinen Geruch zur Erkennung des Sulfonals führe, sei theilweise unzutreffend. Es tritt bei der trocknen Destillation mit Eisenpulver zwar ein mercaptanartiger Geruch auf, das Product bestehe aber aus Thioacetonen; das Gleiche treffe beim Erhitzen mit Magnesiumpulver zu. Beim Erhitzen mit Superoxyden bilden sich Thioacetonpentoxyde mit mercaptanartigem Geruch; beim Erhitzen mit Cyankalium bilde sich dagegen etwas Mercaptan.

Icaro Bocchi[2]) benutzt *zur Identificirung der Filixsäure und zu ihrem toxikologisch-chemischen Nachweis* folgendes Verfahren: Zerschnittene und vorher auf dem Wasserbade getrocknete Leichentheile werden mit einem Gemisch von absolutem Alkohol und Aether (1:3) ausgezogen und die abfiltrirte, grün gefärbte Lösung nach dem Abdestilliren des Aethers auf dem Wasserbade verdampft. Der zähe, fette, grünbraune Rückstand wird so lange mit Kalkwasser behandelt, bis die erhaltenen Lösungen farblos bleiben, dann diese vereinigt, mit Essigsäure angesäuert und mit Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt. Der nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs verbleibende Rückstand giebt bereits die Reactionen der Filixsäure, kann aber durch Behandeln seiner ätherischen Lösung mit Kalkwasser oder neutralem Kupferacetat noch weiter gereinigt werden. Eine Bemerkung des Autors, dass die Filixsäure nicht unverändert in den Urin übergeht, sondern im Organismus zersetzt wird, und dass sie wenig widerstandsfähig gegen Fäulniss ist, lässt die Möglichkeit eines Nachweises von Filixsäure in älteren Leichentheilen wenigstens als sehr zweifelhaft erscheinen. Als Untersuchungsmaterial bei dem oben geschilderten Verfahren diente Bocchi ein Gemisch von 3 g Filixextract mit fein gehacktem Fleisch.

Ueber die toxikologische Ausmittelung des Arsens nach den Verfahren von Selmi; von A. Oglialoro und O. Forte[3]). Die Verff. machen darauf aufmerksam, dass bei der Ausführung des

1) Chem. Ztg. 1898. No. 73. 2) Bollet. chim.-farmac. 1896. 449.
3) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1898. 126.

Selmi'schen Verfahrens, — Zerstörung der organischen Substanz mit Salpetersäure und Schwefelsäure und Abdestilliren des Arsens unter Zusatz von Chlornatrium als Arsentrichlorid — Schlauchverbindungen und Stopfen aus rothem Gummi nicht verwendet werden dürfen, da hierbei sowohl Arsen wie Antimon, die in dem Gummi stets enthalten sind, ins Destillat gelangen und daher leicht zu verhängnissvollen Irrthümern Anlass geben können.

Mikrobiologische Reaction des Arsen. Der Nachweis des Arsen, in vielen Fällen leicht ausführbar, bietet grosse Schwierigkeiten, wenn die giftverdächtigen Stoffe mit beträchtlichen Mengen organischer Substanz vermischt sind. Bekanntlich muss dann erst die letztere auf mehr oder minder umständliche Weise zerstört und alle die verschiedenen hierzu erforderlichen Reagentien, welche durch ihre Herstellung oft Spuren von Arsen als Verunreinigungen enthalten können, auf ihre Reinheit geprüft werden. Unter solchen Umständen kann mit grossem Nutzen, soweit es sich um eine qualitative Bestimmung handelt, eine mikrobiologische Reaction Verwendung finden, welche Gosio [1]) seit 3 Jahren mit beständigem Erfolg verwerthet. Dieselbe beruht auf der Eigenschaft einiger Schimmelpilz-Arten, insbesondere des Penicillium brevicaule, feste Arsenpräparate zu zersetzen unter Bildung arsenhaltiger Gase, welche sich unschwer durch ihren scharfen knoblauchartigen Geruch oder durch ein specielles Reagenspapier erkennen lassen. Der Gang des einfachen und mühelosen Verfahrens ist der folgende:

Es werden etwa 5 g von dem Arsen-verdächtigen Stoffe, z. B. von Fellen, die zur Conservirung mit Arsen behandelt sind, in feine Stücke zertheilt, mit ungefähr 10 g zerkleinerter Kartoffel und einigen Tropfen Wasser tüchtig verrührt und sterilisirt. Nunmehr werden Sporen eines Arsenschimmelpilzes, am besten des oben genannten Penicillium, eingeführt und in dem Brütschrank bei 32° C. zur Entwickelung gebracht. Bereits in 12 bis höchstens 24 Stunden tritt unter der Thätigkeit dieser Mikroorganismen bei Anwesenheit von Arsen eine Abspaltung gasförmiger Arsenverbindungen auf, die sich durch die Einwirkung auf Silbernitrat oder den Geruch bemerkbar machen.

Zur *Entdeckung freier Salpetersäure in Vergiftungsfällen* empfiehlt Vitali [2]) folgende Methode:

Die zerkleinerten Gewebtheile, Magen, Speiseröhre etc., werden event. mit etwas Wasser erwärmt und nach und nach so lange mit frisch gefälltem Baryumcarbonat versetzt, bis man sich völliger Sättigung versichert halten kann. Dann wird, stets unter Umrühren, zur Trockne verdampft und der Rückstand mit dem 3 bis 4fachen Volum absolutem Alkohol gekocht. Auf diese Art werden die Nitrate des Calcium, Magnesium und Natrium (welche Basen als Antidote eingeführt sein können), nicht Baryum- und Kaliumnitrat gelöst. Die Lösung wird eingetrocknet. Der Rückstand enthält ausser den genannten Salzen, Extractiv-, Farbstoffe und Salpetersäureacidalbumin. Es wird in Wasser gelöst und vorsichtig genau mit Barytwasser neutralisirt. Aus dem Salpetersäure-Acidalbumin entsteht so Baryumnitrat. Die Flüssig-

1) Riv. d'igien. e. san. p. III. No. 8 bis 11. Hygien. Rundschr. VII No. 24. 2) Bollet. chimic.-farmaceut. 1898. Juliheft.

keit wird wieder eingedampft und wieder mit kochendem Alkohol aufgenommen, der die Proteïnsubstanzen nicht löst. Sie werden mit Wasser behandelt, mit einem kleinen Ueberschusse Bleiacetat entfärbt, filtrirt, etwas eingedickt. Im Exsiccator setzen sich jetzt nach einiger Zeit leicht als Baryumnitrat zu erkennende Krystalle ab. Der erste Rückstand von der Alkoholbehandlung (Salpetersäure an etwaige als Antidote gegebene Alkalien gebunden) wird mit verdünnter Natriumcarbonatlösung gekocht, filtrirt, zur Trockne verdampft und mit wasserfreiem Alkohol aufgenommen. In Lösung geht neu entstandenes Natriumnitrat, während Kaliumnitrat ungelöst bleibt. Die alkoholische Lösung wird eingedampft, mit Wasser aufgenommen, mit Bleiacetat entfärbt, das Blei mit Schwefelwasserstoff entfernt. Im Exsiccator schliessen bald Rhomboëder von Natriumnitrat an. Vitali hat in seinen Versuchen alle angewandte Salpetersäure aufgefunden. Er giebt noch eine weitere Methode an, bez. welcher ebenso wie auf die von ihm zusammengestellten Salpetersäurereactionen auf die Abhandlung verwiesen werden muss.

Einen Beitrag zur *Untersuchung von Blutflecken in gerichtlichen Fällen* lieferte G. F. Guelff[1]) durch Mittheilungen über die Unterscheidung des menschlichen vom thierischen Blute. Beim Versetzen von wenig Arterienblut mit einem gleichen Volum einer 2 %igen Fluornatriumlösung und Stehenlassen der Mischung scheiden sich aus Meerschweinchenblut charakteristische tetraëdrische, aus Hundeblut nadelförmige Hämoglobinkrystalle ab. Aus bereits 3 Monate alten Blutflecken desselben Ursprunges wurden nach dem Lösen derselben in Fluornatriumlösung die gleichen Krystalle erhalten, wogegen frisches, aus Venen oder Arterien entnommenes Menschenblut bei derselben Behandlung negative Ergebnisse lieferte.

Ein Beitrag zum spektralen Blutnachweis; von Karl Ipsen[2]). Gelegentlich der Untersuchung einer grossen Anzahl blutverdächtiger Objecte, die mit einem dichten Pilzrasen bedeckt waren, liess den Verf. die Teichmannsche Häminprobe im Stich. Trotz wiederholter Versuche fiel dieselbe nicht ein einziges Mal positiv aus, obwohl später der Nachweis von Blut auf dem Wege der Spektralanalyse ohne Schwierigkeiten gelang. Hierbei wurde in Anlehnung an das von Rollet geübte Verfahren der Extraction des Blutfarbstoffes mittelst der Witteschen Lösung (alkoholischer Auszug nach Zusatz von Pottasche) eine Methode des spektralen Blutnachweises in Anwendung gebracht und erprobt, die ausserordentlich sicher erscheint. Das Verfahren beruht auf der Darstellung eines saueren alkoholischen Auszuges von Hämatin, indem reiner wasserfreier Alkohol nach Zusatz von ausgeglühtem schwefelsauren Kupfer zum blutverdächtigen Object bei einer Temperatur von 38—40° zur Einwirkung auf das Blutroth gelangt. Nach mehrtägiger Extraction und häufigem Umschütteln erhält man eine bald lichtbraune, bald dunkelbraune Lösung von saurem Hämatin, die vor dem Spalte des Spektralapparates im rothen Theil des Spektrums einen schmalen, deutlich hervortretenden,

1) Arch. ital. de biol. 299; Chem. Ztg. Repert 1898 279.
2) Vierteljahrschr. f. gerichtl. Med. 1898. 111.

scharf begrenzten Streifen zwischen Frauenhofer C und D, näher an ersterer Linie, erkennen lässt. Dieses für das saure Hämatin charakteristische Spectrum kann durch Zusatz eines Tropfens einer frisch bereiteten gesättigten alkoholischen Kaliumhydroxydlösung oder von Aetzammoniak sofort in das Spectrum des alkalischen Hämatins übergeführt werden, welches durch ein breites, schlechter begrenztes, zwischen C und D, näher an D gelagertes, bei steigender Concentration über die Linie D gegen E hinausreichendes Absorptionsband ausgezeichnet ist. Nach Behandlung des alkalischen Extractes mit reducirenden Substanzen treten die zwei Absorptionsbänder des reducirten Hämatins auf, ein dunkleres fast in der Mitte zwischen D und E, und ein weniger intensives, welches den Abstand zwischen E und b ausfüllt. — Zahlreiche, eingehende Versuche ergaben, dass sogar mit verhältnissmässig minimalen Blutmengen, die dem Untersuchungsobject in kaum merklicher Weise anhaften, der spectroskopische Blutnachweis bei einer solchen Versuchsanordnung gelingt, dass die Blutlösungen in geeignete (10—50 cm) lange Glasröhren mit planparellelen durchsichtigen Böden eingefüllt und die Strahlen von der Beleuchtungsquelle durch die horizontal in der Achse der Kollimatorröhre des Spectralapparates eingestellte Flüssigkeitssäule eingeleitet werden.

Der spectroskopische Nachweis von Blut wird in dem Falle zu führen sein, wenn das Blut (auf Kleidern etc.) in Folge Veränderung durch Hitze oder Fäulniss die Darstellung der Teichmann'schen Haeminkrystalle nicht mehr ermöglicht. Zu diesem Zwecke räth v. Wyss[1]), die Blutflecken mit alkohol- und wasserfreiem Phenol kurze Zeit bis zum Sieden zu erwärmen; die erhaltene tiefbraune, klare Lösung zeigt dann vor dem Spectroskop den charakteristischen Streifen der Haematine in saurer Lösung. Durch Behandeln der Blut (Haematin-) Phenollösung mit Ammoniak und Schwefelammonium kann man als weitere Bestätigung des Befundes das Spectrum des reducirten Haematins oder Haemochromogens erhalten, ebenso giebt die Haematin-Phenollösung, wenn sie eine kleine Weile mit Eisen und Salzsäure gekocht wird, das Spectrum des Haematoporphyrins; letztere beiden Spectra sind bei sehr starker Verdünnung noch erkennbar.

Untersuchung von Menschen- und Thierblut. In Fortsetzung der bezüglichen Kobert'schen Arbeiten theilt Elfstrand[2]) mit, dass die Pflanzeneiweisse Ricin und Abrin auf die rothen Blutkörperchen der meisten Blutarten verklebend (agglutinirend) einwirken, während Crotin diese Erscheinung nur in gewissen Blutarten hervorruft. Das crotinhaltige Extract aus Crotonsamen verklebt beispielsweise die Blutkörperchen des Schweines, des Rindes, Schafes, des Frosches und der Fische zu schwerlöslichen Klumpen, löst dagegen Kaninchenblutkörperchen auf, ist auf das Blut der Hunde, Meerschweinchen, Ratten, Tauben und Gänse fast ganz ohne Einwirkung und bringt im Katzenblute nur einen sehr kleinen Theil der rothen

1) Correspondenzbl. f. Schweiz. Aerzte 1898. 373.
2) D. Wien. med. Pr. 1898. 463.

Blutkörperchen zur Auflösung. Menschenblut wird durch das giftige Crotin nicht verklebt, die rothen Blutkörperchen verlieren aber, wenn das Gift in grösserer Menge vorhanden ist, ihre normale Form, und das Blut nimmt bald eine dunklere Farbe an. Man kann also die oft wichtige Unterscheidung von Menschenblut und Rinderblut mittelst des Crotins leicht ausführen. Wahrscheinlich beruhen die Veränderungen der Blutkörperchen darin, dass ein im Grundgewebe der letzteren befindlicher Eiweissstoff in einen anderen schwerlöslichen, klebrigen Eiweisskörper übergeht, und das Gewebefibrin gleichsam als ein Cogulationsproduct anzusehen ist.

Ueber die mikrochemische Erkennung der Spermaflecken in Criminalfällen. Wie M. Lecco[1]) in der Decembersitzung des neugegründeten Vereins serbischer Chemiker mittheilte, hat er ebenso wie früher Florence[2]) gefunden, dass die geringsten Spuren Sperma in Wasser gelöst mit einer Lösung von Jod in Jodiden, welche aber keinen Ueberschuss von Jodid enthalten darf, unter dem Mikroskop sehr charakteristische, schön entwickelte Krystalle geben. In seinen Bestrebungen, den speciellen Bestandtheil des Sperma, welcher die Krystalle liefert, zu isoliren, gelangte er zu einer äusserst hygroskopischen, in central gruppirten Krystallen sich ausscheidenden Verbindung, welche eine ausserordentliche Empfindlichkeit für die Krystallbildung mit Jod zeigte. Dieselbe stellt das salzsaure Salz einer Base dar und bildet mit Platinchlorid ein schön krystallisirtes Doppelsalz mit 32 % Platin. Durch eine neuere Untersuchung hat Richter in Wien festgestellt, dass die betreffende Verbindung als Cholin anzusprechen ist. Jedenfalls bezeichnet Lecco die Florence'sche Jodlösung als ein sehr empfindliches Reagens auf Spermaflecken.

Zur Erkennung von Spermaflecken empfiehlt Kippenberger[3]) folgendes Verfahren als in jeder Hinsicht befriedigend: Die spermaverdächtigen Flecke oder der Spermabrei direct werden mit wenig Wasser aufgeweicht und durch tropfenweisen Zusatz von Salzsäure deutlich angesäuert. Diese Extraction kann durch Erwärmen im Wasserbade unterstützt werden. Die wässrige — falls zu verdünnte, im Wasserbade zunächst einzuengende — Flüssigkeit wird alsdann in der Kälte mit festem Ammoniumsulfat gesättigt, wodurch eine starke Abscheidung entsteht; man filtrirt ab und giebt einen bis mehrere Tropfen des Filtrates auf das Objectglas, mischt einige Tropfen einer jodkaliumarmen Jodlösung (1,65 g Jodkalium, 2,54 g Jod, 30 cc Wasser) hinzu und beobachtet unter dem Mikroskope bei etwa 400facher Vergrösserung. Will man sich ein Dauerpräparat herstellen, so lässt man die auf dem Objectglase befindliche Flüssigkeit sammt Niederschlag verdunsten, was eventuell durch Zuhilfenahme des erwärmten Wasserbades beschleunigt werden kann. Zur gelegentlichen Wiederherstellung des mikroskopischen Bildes giebt man zu dem auf dem Objectglase befindlichen Rückstand 1 bis 2 Tropfen Wasser, legt an den

1) Chem. Ztg. 1898. 159. 2) vergl. Pharm. Centralh. 1897. 740.
3) Ztschr. f. Unters. der Nahr.- u. Genussm.

Rand der Flüssigkeit einen kleinen Krystall festen Jods, drückt das dünne Deckglas etwas auf und wartet kurze Zeit. Die Sättigung der sauren Flüssigkeit mit Ammoniumsulfat bezweckt die Abscheidung der im Sperma stets vorhandenen Proteïnstoffe, welche mit Jod ebenfalls Niederschäge geben und das mikroskopische Bild verdunkeln würden.

Ueber die Erkennung von Spermaflecken auf mikrochemischem Wege; von M. T. Lecco[1]).

1) Ztschr. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussm. 1898. S. 829.

Litteratur.

a. Zeitschriften.

1. Aerztlicher Centralanzeiger.
2. Aerztlicher Practiker.
3. Aerztliches Vereinsblatt.
4. Alumni-Report, Philadelphia College of Pharmacia.
5. Americ. Chemical Journal.
6. American Druggist and pharmaceutical Record.
7. Americ. Journal of Pharmacy.
8. The Analyst.
9. Annales de Pharmacie (Louvain).
10. Annalen der Physik und Chemie (Wiedemann).
11. Annalen der Chemie (Liebig).
12. Annali di chimica e di Farmacologia.
13. Annales de chimie et de physique.
14. Apothekerzeitung mit Repertorium der Pharmacie.
15. Apothekerzeitung, süddeutsche.
16. Arbeiten des Kaiserl. Gesundheitsamtes.
17. Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie.
18. Archiv der Pharmacie.
19. Archiv für Hygiene.
20. Archiv for Pharmaci og teknisk Chemi med deres Grundvidenskaber.
21. Archives de Pharmacie.
22. Australasian Journal of Pharmacy.
23. Berichte der deutschen botanischen Gesellschaft.
24. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
25. Berichte der pharmaceutischen Gesellschaft.
26. Berliner klinische Wochenschrift.
27. Bolettino chimico-farmaceutico, (Milano).
28. Bolettino farmaceutico (Rom).
29. Botanische Zeitung.
30. British and Colonial Druggist.
31. British Medical Journal.
32. Bulletin commercial de la Pharmacie centrale de France.
33. Bulletin de la société chimique de Paris.
34. Bulletin de Pharmacie du Sud-Est (Montpellier).
35. Bulletin de la société royale de Pharmacie. Bruxelles.
36. Bulletin of Pharmacy.
37. Canadian pharmaceutical Journal.
38. Centralblatt für Bakteriologie u. Parasitenkunde.
39. Centralblatt f. d. medicinischen Wissenschaften.
40. Centralhalle, pharmaceutische.
41. Chemical News.
42. Chemiker-Zeitung.
43. Chemiker und Drogist.
44. Chemisches Centralblatt.
45. Die Chemische Industrie.
46. Chemische Revue der Fett- und Harzindustrie.
47. Chemist and Druggist.
48. Comptes rendus.
49. Czasopsmo towarzystwaapté Karck.
50. Deutsch-Amerik. Apoth.-Zeitung.
51. Deutsche botan. Monatsschrift.
52. Deutsche Chemiker Zeitung.
53. Deutsche Medicinal-Zeitung.
54. Deutsche Medicinische Wochenschrift.
55. Deutsche Vierteljahrsschrift für öffentl. Gesundheitspflege.
56. Diarco medica farmaceutico.
57. Dingl. Polytech. Journal.
58. Druggists Bulletin.
59. Druggists Circular.
60. Farmacien.
61. Farmaceutisk Tidskrift.
62. Farmacista Italiano.

63. Flora.
64. Forschungsberichte über Lebensmittel und ihre Bziehungen zur Hygiene.
65. Fortschritte der Medicin.
66. Friedreich's Blätter f. gerichtl. Medicin.
67. Gazetta di Farmacic.
68. Gazetta chimica Italiana.
69. Giornale die Farmacia e di Chimica.
70. Gysgyázat (Budapest).
71. Jahrbücher für wissenschaftliche Botanik.
72. Industrieblätter.
73. Journal de Pharmacia (Lissabon).
74. Journal der Pharmacie v. Elsass-Lothringen.
75. Journal de Pharmacie d'Anvers.
76. Journal de Pharmacie et de Chimie.
77. Journal de Pharmakologie.
78. Journal für practische Chemie.
79. Journal of the Society of chemical Industry.
80. Medicinisch-Chirurg. Rundschau.
81. Medicinische Neuigkeiten.
82. Milchzeitung.
83. Mittheilungen aus den Kgl. techn. Versuchsanstalten.
84. Monatshefte für Chemie.
85. Monatshefte für praktische Dermatologie.
86. Monementa pharmaceutico (Rom).
87. Moniteur de la Pharmacie belge.
88. Moniteur scientifique.
89. Moniteur petit de la Pharmacie (Paris).
90. Monthly Magazine of Pharmacy.
91. Münchener medic. Wochenschrift.
92. National Druggist (St. Louis).
93. Naturwissenschaftl. Rundschau.
94. Nederl. Tijdschrift voor Pharmacie, Chemie en Toxikologie.
95. New Idea (Detroit).
96. Nouveaux remèdes (Paris).
97. Ny Pharmac. Tidning Kopenhagen.
98. L'Orosi.
99. Pacific Record.
100. Pharmaceutische Wochenschrift.
101. Pharmaceutic. Era.
102. Pharmaceutical Journal and Transactions.
103. Pharmaceutische Post.
104. Pharmaceutical Record.
105. Pharmaceutical Review.
106. Pharmac. Weekblad.
107. Pharmaceutische Zeitschrift für Russland.
108. Polytechnisches Notizblatt.
109. Proceedings of the American Pharmaceutical association.
110. Proceedings of the chemical Society (London).
111. Recueil des travaux chimiques des Pays-Bas.
112. Répertoire de Pharmacie.
113. Revue internationale des falsifications.
114. Revue Medico-thérapeutique.
115. Revue thérapeutique médico-chirurg.
116. Rundschau f. die Interessen der Pharmacie.
117. Schweizer. Wochenschrift für Chemie und Pharmacie.
118. Le Stazioni sperimentale agrarie italiane.
119. Süddeutsche Apothekerzeitung.
120. Therapeutische Monatshefte.
121. L'Union pharmaceutique.
122. Veröffentl. des Kaiserl. Gesundheitsamtes.
123. Vierteljahrsschrift für gerichtl. Medicin.
124. Western Druggist (Chikago).
125. Wiadomosci farmaceutijezne (Warschau).
126. Wiener medicinische Blätter.
127. Wiener Med. Wochenschrift.
128. Wochenschrift für Brauerei.
129. Zeitschrift des Allgem. Oesterr. Apotheker-Vereins.
130. Zeitschrift für angew. Chemie.
131. Zeitschr. f. angew. Mikroskopie.
132. Zeitschrift f. analytische Chemie.
133. Zeitschrift für anorganische Chemie.
134. Zeitschr. f. Electrochemie.
135. Zeitschrift f. Hygiene und Infectionskrankheiten.
136. Zeitschr. f. Hygiene.
137. Zeitschr. f. Kohlensäureindustrie.
138. Zeitschr. f. Naturwissenschaften.
139. Zeitschrift für öffentliche Chemie.
140. Zeitschrift für physikalische Chemie.
141. Zeitschrift für physiologische Chemie.
142. Zeitschrift für wissenschaftliche Mikroskopie.
143. Zeitung, pharmaceutische.
144. Zeitschrift für die Untersuchung von Nahrungs- und Genussmitteln.

b. Einzelwerke.

(Wichtige Neuigkeiten auf dem Gebiete der pharmaceutischen Wissenschaften.)

Alessandri, Dr. P. E. *Manuale del farmacista.* Seconda edizione. Milano 1898. Ubrico Hoepli.

Andrae, J. M. *Zusammenstellung neuer Heilmittel mit kurzen Bemerkungen über Herkommen, Zusammensetzung und Wirkung.* Frankfurt a. M.

Arbeiten aus dem kaiserlichen Gesundheitsamte. Bd. XIII. Heft 3 bis Bd. XV Heft 1. Berlin 1897/1898. Verlag von J. Springer. Preise: Bd. XIII 3. = 7 Mk., Bd. XIV Heft 1 = 7 Mk., Heft 2 = 16 Mk., Bd. XV Heft 1 = 9 Mk.

Arnold, Prof. Dr. Carl. *Repititorium der Chemie.* Achte und ergänzte Auflage. Hamburg und Leipzig 1898. Verlag von Leop. Voss. Preis 6 Mk.

Arnold, Prof. Dr. C. *Kurze Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse anorganischer und organischer Körper, sowie zur toxicologisch-chemischen und medicinisch-chemischen Analyse.* 4. Auflage. Hannover 1898. Verlag von C. Meyer.

Bedall, Dr. Carl. *Vorschriften zur gleichheitlichen Herstellung pharmaceutischer Zubereitungen.* München 1898. Verlag von Jul. Grubert.

Berendes, Dr. J. *Geschichte der Pharmacie.* Leipzig 1898. Ernst Günthers Verlag. Erste Lieferung; jede Lieferung 2 Mk.

Bocquillon-Limousin, H. *Formulaire des medicaments nouveaux pour 1898 et 1899.* Introduction par le Dr. Huchard. Verlag von J.—B. Baillères et Fils Paris.

Boisson, E. und Mousnier, J. *Formulaire hypodermique et opothérapique.* Paris 1899. Verlag von J.—B. Baillère et fils. Preis 3 Fr.

Böttger, Dr. H. *Die preussischen Apothekengesetze mit Einschluss der reichsgesetzlichen Bestimmungen über den Betrieb des Apothekergewerbes.* Zweite neu bearbeitete und vervollständigte Auflage. Berlin 1898. Verlag von J. Springer. Preis 7 Mk.

Buchheister, G. A. *Handbuch der Drogistenpraxis.* Ein Lehr- und Nachschlagebuch für Drogisten, Farbwaarenhändler u. s. w. Mit einem Abriss der allgemeinen Chemie von Dr. Rob. Bahrmann. 5. Auflage mit 225 Abbildungen. Berlin 1898. Verlag von J. Springer. Preis 10 Mk.

Bujard, Dr. Alfons. *Leitfaden der Pyrotechnik.* Stuttgart 1898. Verlag von Arnold Bergsträsser. Preis 6 Mk.

Bunzel, Dr. Hugo. *Die künstlichen Fiebermittel.* Für Chemiker, Apotheker und Aerzte zusammengestellt. Stuttgart 1898. Verlag von Ferd. Enke. Preis 4 Mk.

Dieterich, Dr. Karl. *Helfenberger Annalen 1897.* II. Bd. des 2. Decenniums. Berlin 1898. Verlag von J. Springer. Preis 4 Mk.

Dornblüth, Dr. Otto. *Die Arzneimittel der heutigen Medicin.* Achte Auflage. Würzburg 1898. Stubers Verlag. Preis 6 Mk.

Dragendorff, Dr. med. et phil Georg. *Die Heilpflanzen der verschiedenen Völker und Zeiten. Ihre Anwendung, wesentlichen Bestandtheile und Geschichte.* Ein Handbuch für Aerzte, Apotheker, Botaniker und Drogisten. Stuttgart, Verlag von Ferd. Enke. 1. Lieferung.

Eckervogt, Dr. R. *Kefir und seine Darstellung aus Kuhmilch.* Göttingen, Verlag von Franz Wunder.

Erdmann, Prof. Dr. H. *Lehrbuch der anorganischen Chemie.* Mit

276 Abbildungen und 4 farbigen Tafeln. Braunschweig 1898. Fr. Vieweg u. Sohn. Preis 18 Mk.

v. Esmarch, Prof. Dr. Erwin. *Hygienisches Taschenbuch für Medicinal- und Verwaltungsbeamte, Aerzte, Techniker und Schulmänner.* 2. vermehrte und verbesserte Auflage. Berlin 1898. Verlag von Jul. Springer. Preis 4 Mk.

Ewald, Prof. Dr. C. A. *Handbuch der allgemeinen und speciellen Arzneiverordnungslehre.* Auf Grundlage des deutschen Arzneibuches III nebst Nachtrag und der fremden neuesten Pharmacopoeen bearbeitet. 13. vermehrte Auflage, Berlin 1898. Verlag von Aug. Hirschwald. Preis 20 Mk.

Fritz, G. u. R. *Die neueren Heilmittel, ihre Eigenschaften, Anwendung und Dosirung.* Wien.

Gaber, August. *Die Likörfabrikation.* Vollständige Anleitung zur Herstellung aller Gattungen von Likören, Crèmes etc. 7. Aufl. Wien, Pest, Leipzig. Hartlebens Verlag. 1898. Preis 4,50 Mk.

Gehe u. Co. *Verzeichniss neuerer Heilmittel.* Dresden, April 1898

Goldhausen, Franz. *Kumys, Milchwein, als Heilmittel, eine Zubereitung nach eigener Methode*). Göttingen, Verlag von Franz Wunder.

Harnack, Prof. Erich. *Die Hauptthatsachen der Chemie.* 2. neubearbeitete Auflage. Hamburg. Leopold Voss. Preis 2 Mk.

Hartwich, Prof. Dr. Carl. *Die neuen Arzneidrogen aus dem Pflanzenreiche.* Berlin 1897. Verlag von J. Springer. Preis 12 Mk.

Heger, Dr. Hans. *Pharmaceutischer Almanach.* 24. Jahrgang 1899. Wien, Verlag von Moritz Perls.

Hell, Gustav. *Pharmaceutisch-technisches Manual.* Anleitung zur rationellen Darstellung der verschiedensten pharmaceutischen Präparate, Cosmetica und Hilfsartikel, ein Handbuch für Apotheker. Pharmaceutischer Theil, 4. vermehrte Auflage, Troppau 1898. Verlag von Buchholz und Diebel.

van t'Hoff, J. H. *Ueber die zunehmende Bedeutung der anorganischen Chemie.* Hamburg 1898. Verlag von Leop. Voss. Preis 0,60 Mk.

Holfert, Dr. J. *Volksthümliche Arzneimittelnamen.* Eine Sammlung der im Volksmunde gebräuchlichen Benennungen der Apothekerwaaren mit einem Anhang: *Kneipp's Heilmittel.* Unter Berücksichtigung sämmtlicher Sprachengebiete Deutschlands. 2. vermehrte Auflage. Berlin 1898. Verlag von J. Springer.

Jacobsen, Dr. Emil. *Chemisch-technisches Repertorium.* 37. Jahrgang 1898. 1 Halbjahr, erste Hälfte. Berlin, R. Gaertner's Verlagsbuchhandlung.

Janzen, Apotheker P. *Waarenprüfungsbuch für Apotheker.* Nach dem Arzneibuche für das deutsche Reich. III. Ausgabe bearbeitet. Berlin 1898. Verlag von J. Springer. Preis 5 Mk.

Kippenberger, Professor Dr. C. *Grundlagen für den Nachweis von Giftstoffen bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen.* Berlin 1897, Verlag von J. Springer.

Kobert, Prof. Rud. *Görbersdorfer Veröffentlichungen.* Bd. I u. II. Stuttgart 1898. Verlag von Ferd. Enke. Preis: Band I 7 Mk., Band II 8 Mk.

König, Dr. J. *Die Untersuchung landwirthschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe.* Practisches Handbuch. 2. neu bearbeitete Auflage. Berlin 1898. Verlag von Paul Parey. Preis 25 Mk.

Kraft, Dr. F. *Lehrbuch der anorganischen Chemie.* 3. Auflage. Leipzig und Wien 1898. Verlag von F. Deuticke. Preis 9 Mk.

Kraft, Dr. F. *Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie.* 2. Auflage, Leipzig u. Wien 1897. Verlag von F. Deuticke. Preis 15 Mk.

Krausser, Ob. Med.-Rath. *Apothekergesetze im Grossherzogthum Hessen.*

Landolt, Prof. Dr. H. *Graham-Otto's ausführliches Lehrbuch der Chemie.* I. Band, dritte Abtheilung: Beziehungen zwischen physikalischen

Eigenschaften und chemischer Zusammensetzung der Körper. Braunschweig 1898. Verlag von Fr. Vieweg u. Sohn.

Lassar-Cohn, Prof. Dr. *Die Chemie des täglichen Lebens.* Gemeinverständliche Vorträge, 3. Auflage mit 21 Abbildungen. Hamburg 1898. Verlag von Leop. Voss. Preis 4 Mk.

Lassar-Cohn, Prof. Dr. *Praxis der Harnanalyse, Anleitung zur Untersuchung des Harns, nebst einem Anhang, Analyse des Mageninhalts.* 2. Auflage. Hamburg 1898. Verlag von Leopold Voss. Preis 1 Mk.

Lassar-Cohn, Prof. Dr. *Die Säuren der Rindergalle und der Menschengalle.* Hamburg 1898. Verlag von Leopold Voss. Preis 2 Mk.

Lebbin, Dr. Georg. *Die Giftigkeit der Farbwaaren im Sinne der Ministerialverordnung vom 24. Aug. 1895.* Berlin 1898. Verlag von B. Scholtz.

Lindenmayer, Dr. Josef. *Die Vergiftungen, deren Erkenntniss, Vorbeugung und das gegen sie gerichtete Heilverfahren.* Wien 1898. Jos. Safár's Verlag. Preis 2 Mk.

Martindale, William und Westcott, W. W. *The Extra Pharmacopoeia revised in accordance with de British Pharmacopoeia* 1898. 9. Edition. London W. C. 1898 bei H. K. Lewis. Preis 10 s. 6 d.

Medicus, Prof. Dr. Ludw. *Kurze Anleitung zur qualitativen Analyse zum Gebrauche beim Unterricht in chemischen Laboratorien.* Achte und neunte Auflage. Tübingen 1898. Verlag der H. Laupp'schen Buchhandlung. Preis 2 Mk.

Mez, Prof. Dr. C. *Mikroskopische Wasseranalyse. Anleitung zur Untersuchung des Wassers mit besonderer Berücksichtigung von Trink- und Abwasser.* Berlin. Verlag von J. Springer.

Mindes, J. *Manuale der neuen Arzneimittel für Apotheker, Aerzte und Drogisten.* 2. vermehrte u. verbesserte Auflage. Zürich 1898. Verlag von Orell Füssli. Preis 4,60.

Murill, Paul J. und Prescott Albert B. *Alcaloidal Estimation.* A bibliographical index of chemical research prepared from original literature for the committee of revision and publication of the Pharmakopeia of the United States of America 1890—1900.

Neubauer und Vogel. *Anleitung zur qualitativen und quantitativen Analyse des Harns, zum Gebrauch für Aerzte, Chemiker und Pharmaceuten.* 10. umgearbeitete und vermehrte Auflage. In 3. Auflage bearbeitet von Prof. Dr. H. Huppert. Wiesbaden 1898. C. W. Kreidels Verlag. Preis 17,65 Mk.

Ost, Prof. Dr. H. *Lehrbuch der technischen Chemie,* mit einem Schlussabschnitt: *Metallurgie,* bearbeitet von Dr. Friedr. Kolbeck. 3. vollständig umgearbeitete Auflage, Hannover 1898. Verlag von Gebr. Jäneke.

Peters, Hermann. *Aus pharmaceutischer Vorzeit in Bild und Wort.* Neue Folge. Zweite vermehrte Auflage. Berlin 1899. Verlag von J. Springer.

Rieder, Dr. Hermann. *Atlas der klinischen Mikroskopie des Harnes,* 36 Tafeln mit 167 Figuren in Farbendruck. Leipzig 1898. Verlag von F. C. W. Vogel. Preis 15 Mk.

Roderfeld, A. *Winke für die pharmaceutische Receptur.* Leipzig 1898. Ernst Günther's Verlag.

Rudeck, Wilh. *Pharmakopoea poëtica.* Merkverse für die Maximaldosen des Arzneibuchs für das Deutsche Reich. Jena. Verlag von H. Costenoble. Preis 1 Mk.

Sammlung der Bestimmungen über die Prüfung der Nahrungsmittelchemiker für das deutsche Reich und die einzelnen Bundesstaaten. Berlin 1898. Verlag von J. Springer. Preis 1 Mk.

Sammlung der Gesetze, Verordnungen und Erlasse für das Apothekenwesen im Grossherzogthum Baden, herausgegeben und mit Erläuterungen versehen von dem Ausschuss der Apotheker im Grossherzogthum Baden. Karlsruhe 1898. Druck und Verlag der Braunschen Hofbuchhandlung. Preis 4,80 Mk.

Schiller-Tietz. *Neue Wege der Gährkunde und die Malton-Weine.* Hamburg 1898. Verlagsanstalt und Druckerei A.-G. Preis 1,20 Mk.

Schlickum. *Ausbildung des Apothekerlehrlings.* Neunte gänzlich umgearbeitete und vermehrte Auflage. 1. Hälfte, Leipzig. Ernst Günther's Verlag.

Schmidt, Prof. Dr. E. *Ausführliches Lehrbuch der pharmaceutischen Chemie.* Erster Band. Anorganische Chemie. 4. vermehrte Auflage. Braunschweig 1898. Druck und Verlag von Friedr. Vieweg u. Sohn.

Squibb, E. R. *Ephemeris of Materia Medica.* Brooklyn, N.-Y. 1898.

Thoms, Prof. Dr. H. *Schule der Pharmacie*, chemischer Theil. 2. verbesserte Auflage. Berlin 1898. Verlag von J. Springer. Preis 7 Mk.

Tschirch, Prof. Dr. A. und Oesterle Dr. O. *Anatomischer Atlas der Pharmakognosie und Nahrungsmittelkunde.* Leipzig. Verlag von Chr. H. Tauchnitz. Lfg. 13 und 14. Preis 1,50 Mk.

Utescher, E. *Utescher's Berichte, Zeitschrift für die Gesammtinteressen der deutschen Nahrungs- und Genussmittelindustrie*). Herausgeber und verantwortlicher Leiter: E. Utescher Hamburg. Organ des Bundes der Industriellen. Abonnement pro Jahr 6 Mk.

Valenta, Prof. Ed. (*Photographische Chemie und Chemikalienkunde, mit Berücksichtigung der graphischen Druckgewerbe*, I. Theil Anorganische Chemie. Halle a. Saale 1898. Verlag von Wilh. Knapp. Preis 6 Mk.

Vogl, Hofrath Prof, Dr. A. E. *Die wichtigsten vegetabilischen Nahrungs- und Genussmittel, mit besonderer Berücksichtigung der mikroskopischen Untersuchung auf ihre Echtheit, ihre Verunreinigungen und Verfälschungen.* Wien und Leipzig 1899. Lieferung 1—9. Verlag von Urban und Schwarzenberg.

Vortmann, Prof. Dr. G. *Uebungsbeispiele aus der quantitativen chemischen Analyse, auch Gewichtsanalyse einschliesslich der Elementaranalyse.* Mit 12 Abbildungen. Leipzig 1898. Verlag von Franz Deuticke. Preis 1,25 Mk.

Wender, Max. *Praktische Anleitung zur Fabrikation kohlensäurehaltiger Erfrischungs- und Luxusgetränke.* Nach dem neuesten Standpunkte der Wissenschaft und Praxis gemeinverständlich bearbeitet unter Mitwirkung von Prof. Dr. N. Wender. Mit 170 in den Text gedruckten Abbildungen. Berlin und Wien 1898.

Autoren-Verzeichniss.

Sach-Register.

über Seite 4—748.

Vorbemerkung.

B.

D.

E.

F.

G.

H.

I.

L.

N.

S.

U.

V.

W.





